

BEITRÄGE ZUR CHEMIE
DER APATITE UND DES
TERTIÄREN BLEIPHOSPHATS

von

ROBERT HARTH

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0042

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER APATITE
UND DES TERTIÄREN BLEIPHOSPHATS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Robert Harth
aus
Kelheim
1 9 6 1



Berichterstatter: 1. Professor Dr. R. Klement
2. Professor Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: ^{21.}26. 7. 1961

Meiner lieben Mutter gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Juni 1959 bis März 1961
im Institut für anorganische Chemie
der Universität München
unter der Leitung von Herrn
Professor Dr. R. Klement
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Klement,
bin ich zu tiefem Dank verpflichtet.
Seine stets tatkräftige Unterstützung
und seine wertvollen Anregungen
ermöglichten diese Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Theoretischer Teil	2
2.1 Versuche zur Darstellung von Halogenapatiten	2
2.11 Allgemeines über Apatite und Wagnerite	2
2.111 Natürliches Vorkommen der Apatite	2
2.112 Synthetische Apatite	3
2.113 Apatitstruktur und kristallochemische Betrachtungen	5
2.114 Allgemeines über Wagnerite	6
2.12 Das Verhalten von tertiären Erdalkali- und Bleiphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenen Halogeniden	7
2.121 Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten mit Natriumchlorid	8
1.1 Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat	8
1.2 Strontiumphosphat, -arsenat, -vanadat	10
1.3 Bariumphosphat, -arsenat, -vanadat	10
1.4 Zusammenfassung	11
2.122 Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten mit Natriumbromid	12
2.1 Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat	12
2.2 Strontiumphosphat, -arsenat, -vanadat	13
2.3 Bariumphosphat, -arsenat, -vanadat	14
2.4 Zusammenfassung	15
2.123 Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten, -vanadaten mit Natriumjodid	15
3.1 Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat	15
3.2 Strontiumphosphat, -arsenat, -vanadat	16
3.3 Bariumphosphat, -arsenat, -vanadat	17
3.4 Zusammenfassung	18
2.124 Umsetzung tertiärer Bariumsalze mit Bariumhalogeniden	18
4.1 Umsetzung mit Bariumchlorid	19
4.2 Umsetzung mit Bariumbromid	19
4.3 Umsetzung mit Bariumjodid	21
4.4 Zusammenfassung	23

	Seite
2.125 Umsetzung tertiärer Bleisalze mit Natrium- halogeniden	23
5.1 Umsetzung mit Natriumchlorid	23
5.2 Umsetzung mit Natriumbromid	24
5.3 Umsetzung mit Natriumjodid	25
5.4 Zusammenfassung	26
2.126 Umsetzung tertiärer Bleisalze mit Bleijodid	27
6.1 Bleiphosphat	27
6.2 Bleiarsenat	33
6.3 Bleivanadat	34
6.4 Zusammenfassung	34
2.2 Untersuchungen über das tertiäre Bleiphosphat	35
2.21 Allgemeines über tertiäres Bleiphosphat	35
2.22 Untersuchung von handelsüblichem Bleiphosphat	41
2.23 Darstellung und Untersuchung des "tertiären Bleiphosphats" nach Roehl	47
2.24 Darstellung von tertiärem Bleiphosphat durch Schmelzen von Pyromorphit nach Haushofer	51
2.25 Darstellung und Untersuchung des tertiären Bleiphosphats nach Klement	52
2.251 Durch Hydrolyse von Bleihydrogenphosphat mit Acetatpufferlösung	52
2.252 Durch Hydrolyse von Bleihydrogenphosphat mit Wasser	53
2.26 Hochtemperaturform des monoklinen tertiären Bleiphosphats	57
3 Experimenteller Teil	59
3.1 Untersuchung der Reaktionsprodukte der Umsetzung tertiärer Erdalkali- und Bleisalze mit geschmol- zenen Halogeniden	59
3.11 Darstellung der Ausgangsprodukte	59
3.12 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Erdalkalisalzen und Natriumhalogeniden	62
3.121 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natrium- chlorid	62
3.122 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natrium- bromid	65
3.123 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natrium- jodid	67

	Seite
3.13 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Bariumsalzen und Bariumhalogeniden	69
3.131 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Bariumchlorid	69
3.132 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Bariumbromid	70
3.133 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Bariumjodid	71
3.14 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Bleisalzen und Natriumhalogeniden	72
3.141 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumchlorid	72
3.142 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumbromid	73
3.15 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Bleisalzen und Bleijodid	74
3.151 Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bleiphosphat mit Bleijodid	74
3.152 Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bleiarsenat und Bleivanadat mit Bleijodid	76
3.2 Untersuchungen über das tertiäre Bleiphosphat	77
3.21 Untersuchung des handelsüblichen "tertiären Bleiphosphats"	77
3.22 Untersuchung des tertiären Bleiphosphats nach R. Klement	78
3.221 Monoklines tertiäres Bleiphosphat	78
3.222 Rhombisches tertiäres Bleiphosphat	79
3.223 Pyknometrische Dichtebestimmungen	81
4 Zusammenfassung	82
5 Literatur	85

1 EINLEITUNG UND AUFGABEN-STELLUNG

Der Apatit, neben Phosphorit das wichtigste Phosphatmineral, hat schon oft das Interesse und auch den Ärger von zahlreichen Forschern erregt. Grund für diese Tatsache ist die außerordentliche Toleranz des Apatitgitters gegenüber dia-
dochem Ersatz und die damit verbundene große Variationsbreite der einzelnen Bestandteile des Apatits. In der allgemeinen Formel $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ können die variablen Bausteine Me, X und Y durch verschiedene Elemente vertreten werden. Neben den zahlreich in der Natur vorkommenden Mineralien mit Apatitstruktur hat der synthetische Versuch eine erhebliche Menge an künstlichen Apatiten gebracht.

Diese Reihe von künstlichen Apatiten zu erweitern beziehungsweise zu vervollständigen, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit. Es wurde nach einer systematischen Darstellungsweise für Halogenapatite, insbesondere Jodapatite, gesucht und deshalb das Verhalten von tertiären Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten der Erdalkalimetalle (Calcium, Strontium, Barium) und des Bleis in geschmolzenem Natriumchlorid, -bromid und -jodid untersucht. Ferner wurden die tertiären Phosphate, Arsenate und Vanadate des Bariums mit Bariumhalogeniden umgesetzt.

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Struktur und den verschiedenen Darstellungsmethoden des tertiären Bleiphosphats. Es wurden die auf diesem Gebiet vorliegenden Arbeiten überprüft und neue Beiträge zu diesem Problem geliefert.

2 THEORETISCHER TEIL

2.1 Versuche zur Darstellung von Halogen-Apatiten

2.11 Allgemeines über Apatite und Wagnerite

2.111 Natürliches Vorkommen der Apatite

Als vor mehr als 150 Jahren für eine Reihe von Mineralien der Name Apatit (von *ἀπατᾶν* = betrügen) gewählt wurde, sollte damit auf ihre leicht zu Verwechslungen führende Ähnlichkeit im äußeren Habitus mit manchen anderen Mineralien, wie Aquamarin, Amethyst und Olivin, hingewiesen werden. Die in der Natur vorkommenden Apatitminerale lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen. In der eigentlichen Apatitreihe mit dem Kation Calcium treten als anionische Bestandteile Phosphat und Hydroxyl auf, wobei Phosphat durch Silikat und Sulfat, Hydroxyl durch Fluor und Chlor ersetzbar sind. Die Pyromorphitreihe mit dem Kation Blei ist charakterisiert durch die leichte Vertretbarkeit des Phosphats durch Arsenat und Vanadat. Als zweites Anion findet sich hier vor allem Chlor. Das ordnende Prinzip in diesen beiden Serien ist die Ionengröße. Die größeren Ionen kennzeichnen die Pyromorphitreihe.

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Hydroxylapatit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	Fluorapatit
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2$	Frankolit
$\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4, \text{SO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2$	Ellestadit
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{Cl}_2$	Pyromorphit
$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$	Mimetesit
$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	Vanadinit

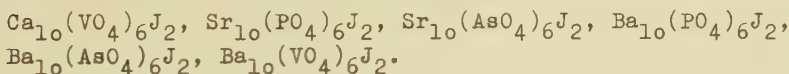
Auch in der organischen Natur spielen die Apatite eine bedeutende Rolle. Der Hydroxylapatit findet sich, wie R. Klement und andere gefunden haben, als mineralischer Bestandteil in den Knochen und Zähnen der Wirbeltiere. Nicht sicher geklärt ist die Rolle des Carbonats dieses

Hydroxylapatits. Vielleicht enthält er amorphes Calcium-karbonat eingelagert ¹⁾. Auf keinen Fall tritt Carbonat an die Stelle von Hydroxyl im Apatitgitter.

2.112 Synthetische Apatite

Durch die Vielfalt der natürlich vorkommenden Apatite angeregt, wurden schon Ausgang des 19. Jahrhunderts zahlreiche Versuche zur synthetischen Darstellung von Apatiten unternommen. Man bemühte sich, auch solche Elemente in das Apatitgitter einzuführen, die in den natürlichen Apatitarten nicht auftreten, z.B. die Halogene Brom und Jod.

So befaßte sich besonders A. Ditte ²⁾ auf breiter Basis mit dieser Aufgabe. Seine Arbeiten erstreckten sich auf alle möglichen Variationen zwischen Calcium, Strontium, Barium, Blei, Phosphat, Arsenat, Vanadat, Fluor, Brom und Jod. In den meisten Fällen beschreibt Ditte positive Ergebnisse. Insgesamt fand er 28 Apatite, deren Analysen von erstaunlicher Genauigkeit sind. Die Gesamtsumme der gefundenen Werte beträgt bei allen Apatiten 100,00%! Auch die Synthesen von Jodapatiten will er erfolgreich ausgeführt haben, und er gibt folgende Verbindungen an:



Man muß allerdings berücksichtigen, daß Ditte das wichtige Hilfsmittel der Röntgenstrukturanalyse noch nicht zur Verfügung stand, und deshalb sind seine Mitteilungen, vor allem die bezüglich der Jodapatite, stark anzuzweifeln, und sie konnten auch bisher von keiner Seite bestätigt werden.

E. Wilke-Dörfurt, J. Beck und G. Plepp ³⁾ berichteten 1928 über ihre Untersuchungen von jodhaltigen Phosphatlagern. Die Frage, ob dieses jodhaltige Phosphat organischer Herkunft sei, also entstanden durch Verwesung pflanzlicher oder tierischer Substanz, oder ob es eventuell der Verwitterung von Jodapatit entstamme, suchten die Autoren durch

die synthetische Auffindung des Calcium-Jod-Apatits $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ zu klären. Jedoch schlugen alle dahingehenden Versuche fehl. Es wurde tertiäres Calciumphosphat und ein Überschuss von Kaliumjodid bei 1380°C zusammengeschmolzen und das überschüssige Kaliumjodid aus dem Reaktionsprodukt mit Wasser entfernt. Der Rückstand, also der vermeintliche Jodapatit, hatte aber einen Jodgehalt von nur 0,21-0,25%, während sich für $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ über 20% errechnen. Auch verschiedene Variationen der Versuchsbedingungen brachten kein günstigeres Ergebnis. Ebenso erfolglos verlief die sechsstündige Umsetzung von tertiärem Calciumphosphat mit Kaliumjodid, Jod und Wasser im Bombenrohr bei 300°C . Da auch die verschiedenen untersuchten jodhaltigen Phosphate immer einen viel zu niedrigen Jodgehalt aufwiesen, um etwa den Rückschluß auf Verwitterungsprodukte früher vorhandenen Jodapatits zu gestatten, folgerten die Autoren, daß diese Phosphatlager organogen seien.

Einen wesentlichen Aufschwung nahm die Apatitforschung mit der Entdeckung der Röntgenstrukturanalyse, denn jetzt war man in der Lage, unabhängig von Analysenwerten zu entscheiden, ob ein synthetischer Stoff ein Apatitgitter besitzt oder nicht.

In der Folgezeit wurden von verschiedenen Forschern Darstellungsverfahren für Apatite ausgearbeitet. So gelang es R. Klement und Mitarbeitern neben anderen, zum Teil kompliziert zusammengesetzten Apatiten ⁸⁾⁹⁾, eine Reihe von Hydroxylapatiten mit dem XO_4 -Anion PO_4 aufzufinden:

$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^{4)}$, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^{5)}$, $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^{6)}$, $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2^{7)}$.

Der dieser Serie entsprechende Calciumapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, von G. Trömel und H. Möller ¹⁰⁾ als das einzige, in wässrigem Medium beständige Calciumphosphat erkannt, ist ein gutes Beispiel für die große Duldsamkeit des Apatitgitters nicht nur gegenüber diadochem Ersatz, sondern auch gegenüber der Adsorption in der Lösung vorhandener Ionen. In gefällten

Calciumhydroxylapatiten kann das Molverhältnis Ca / P im Bereich von 1,4 bis 2,0 schwanken, während das berechnete Verhältnis 1,65 beträgt ¹¹⁾. Das besagt also, daß jedes ungeglühte Calciumphosphat, das mit seinem Molverhältnis Ca / P nicht mehr als 20% von dem Wert 1,65 abweicht, Hydroxylapatit ist. Diese Unstimmigkeit wird in geringem Maß verursacht durch Adsorption von Calcium- bzw. Phosphationen an den Apatit, hauptsächlich aber durch isomorphe Substitution an der Oberfläche. Die Möglichkeit einer solchen isomorphen Substitution muß in allen Fällen, in denen Apatite mit gelösten Ionen in Berührung kommen, in Betracht gezogen werden. Ebenso bilden Apatite gern miteinander Mischkristalle und erschweren oft dadurch eine einwandfreie Charakterisierung.

1957 war es L. Merker und H. Wondratschek ¹²⁾ möglich zu zeigen, daß sogar die Plätze der Y-Ionen im Apatitgitter leer bleiben können, wenn an die Stelle eines Me^{2+} -Kations ein Natriumion oder ein anderes Alkalimetall tritt. Die Autoren berichten u.a. über folgende Verbindungstypen mit apatitartiger Struktur: $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Pb}_4\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Pb}_4\text{Rb}(\text{AsO}_4)_3$. Nur gegen den Eintritt des Jods wehrte sich das Apatitgitter recht hartnäckig. Abgesehen von den dubiosen Angaben Dittes ²⁾, wurden erst 1959 von L. Merker und H. Wondratschek ¹³⁾ zwei Jodapatite aufgefunden und die Gitterkonstanten röntgenographisch bestimmt. $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ und $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{J}_2$ wurden, ausgehend von tertiärem Bleiarсенat bzw. Bleivanadat und Bleijodid, durch dreistündiges Tempern der stöchiometrisch zusammengesetzten Substanzgemische im Platinröhrchen bei 600°C gewonnen. Dabei fanden Merker und Wondratschek ¹³⁾ neben der normalen hexagonalen Form des Jodmimetesits $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ eine zweite rhombische Modifikation dieser Substanz.

2.113 Apatitstruktur und kristallchemische Betrachtungen

Die ersten röntgenographischen Strukturuntersuchungen bei Apatiten wurden 1930 von M. Mehmel bzw. St. Naray-Szabo ¹⁴⁾¹⁵⁾

ausgeführt. Beide bestimmten im natürlich vorkommenden Fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ die Positionen der Atome. Sie fanden hexagonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten: $a = 9,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 6,88 \pm 0,01 \text{ \AA}$, Raumgruppe: C_{6h}^2 . Diese Festlegung der Apatitstruktur kann nun als Grundlage für röntgenographische Untersuchungen in der Apatitreihe dienen.

Nach dem kristallchemischen Grundgesetz von V.M. Goldschmidt ist der Bau eines Kristalls bedingt durch Mengenverhältnis, Größenverhältnis und Polarisationsseigenschaften seiner Bausteine. Für die Möglichkeit der Substituierung, für die Diadochieeignung, ist der erste grundlegend wichtige Faktor der Radius des Teilchens (Ion, Atom) beziehungsweise seine Raumerfüllung, also das Größenverhältnis der Bausteine. Beim Vergleich solcher Radien muß immer die Teilchenumgebung, d.h. die verschiedenen Polarisationsseigenschaften der umgebenden Bausteine, in Betracht gezogen werden, die gewisse Abweichungen hervorrufen kann.

Eine wichtige Rolle in der Diadochie spielt bekanntlich auch der Bindungscharakter. Man kann nach M. Vendel¹⁶⁾ aus den Radien und den Elektronegativitäten der teilnehmenden Atome bzw. Ionen die Diadochieeignung annähernd errechnen. Die Differenz der Elektronegativitäten der Partner läßt auf den ionalen Anteil der Bindung schließen.

Die Substituierbarkeit hängt also hauptsächlich von den Volumenverhältnissen und vom Bindungscharakter ab.

2.114 Allgemeines über Wagnerite

Eine ähnliche Reihe von Verbindungen, wie die der Apatite, bildet die Gruppe der Wagnerite. Sie ist benannt nach einem in der Natur vorkommenden Magnesiumfluorophosphat $\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$, dem eigentlichen Wagnerit. An anderen nicht isomorphen Mineralien desselben Formeltyps seien genannt:

$\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ Tarbuttite, $\text{Zn}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ Adamin,

$\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ Olivenit. Gerade die basischen Phosphate sind hier recht zahlreich vertreten. Der Wagnerit $\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe: C_{2h}^5 (17). Bisher wurden nur zwei synthetische Verbindungen mit Wagneritstruktur von R. Klement und F. Gembruch (18) aufgefunden: $\text{LiMg}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)\text{F}_2$ und $\text{NaMg}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)\text{F}_2$.

Der chemisch analog zusammengesetzte "Kalkwagnerit" (19) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$ ist nicht mit Wagnerit isomorph, er kristallisiert rhombisch. Die Bezeichnung Wagnerit für diese Verbindung ist deshalb nicht ganz richtig. Man sollte hier nur vom Wagnerit-Typ sprechen. R. Klement und F. Gembruch (18) konnten die dem "Kalkwagnerit" analoge Arsenverbindung $\text{Ca}_4(\text{AsO}_4)_2\text{Cl}_2$ herstellen, die im Röntgendiagramm mit jenem übereinstimmt.

2.12 Das Verhalten von tertiären Erdalkali- und Bleiphosphaten, -arsenaten und -vanadaten in geschmolzenen Halogeniden

In der vorangegangenen Diplomarbeit (20) wurde versucht, nach dem von Ditte (2) beschriebenen Verfahren Brom- und Jodapatite darzustellen. Für die bearbeiteten Verbindungen $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$, $\text{Ba}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$, $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$, $\text{Ba}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ konnten die Ditteschen Angaben nicht bestätigt werden. Da Variationen dieser Methode auch nicht zum Erfolg führten, wurde nach einer anderen Darstellungsmöglichkeit Ausschau gehalten. Angeregt durch eine Notiz von Ditte (19), nach der "Kalkwagnerit" $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$ durch Schmelzen mit Natriumchlorid in den entsprechenden Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ übergeht, wurden systematisch die tertiären Phosphate, Arsenate und Vanadate des Calciums, Strontiums, Bariums und Bleis mit Natriumhalogeniden umgesetzt. Ferner wurden die tertiären Phosphate, Arsenate und Vanadate des Bariums und des Bleis mit Bariumhalogeniden beziehungsweise Bleijodid geschmolzen.

2.121 Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten mit Natriumchlorid

1.1 Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat

Die tertiären Calciumsalze wurden mit einem Überschuß von Natriumchlorid vermengt, und diese Mischung wurde bei 950°C im Tiegel geschmolzen. Um bessere Kristallbildung zu erreichen, wurde die Schmelze im Ofen langsam abgekühlt. Die erkaltete Schmelze wurde zerkleinert und in Wasser aufgelöst. Als Rückstand findet sich der entsprechende Apatit. Um den notwendigen Überschuß an Natriumchlorid zu ermitteln, wurde Calciumphosphat in verschiedenen Mengenverhältnissen mit Natriumchlorid umgesetzt. Dabei erwies sich ein Verhältnis von $1 \text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : 50 \text{ g NaCl}$ als genügend, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle 1

Verhältnis $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: NaCl in g	Löslichkeit von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in ge- schmolzenem NaCl	Chlorgehalt der Produkte in %
1 : 12	nicht gelöst	1,90
1 : 50	teilweise gelöst	5,38
1 : 100	"	5,25
1 : 200	"	5,37

Wie aus der Tabelle ersichtlich, fand keine vollständige Lösung statt, ein flockiger Rückstand verschwand auch nicht bei großem Überschuß an Natriumchlorid. Dieses Verhalten wurde bei allen Calciumsalzen beobachtet. Es ist aber aus den Analysen der isolierten Stoffe zu schließen, daß diese flockigen Bestandteile bereits aus gebildetem Apatit bestehen.

Es wurden jeweils mehrere Schmelzen im Verhältnis 1:50 ausgeführt. Die isolierten Stoffe zeigen im Mittel folgende Atomverhältnisse:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in $\text{NaCl}:\text{Ca}:\text{PO}_4:\text{Cl} = 10:6,20:1,60$, entspr. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ in $\text{NaCl}:\text{Ca}:\text{AsO}_4:\text{Cl} = 10:6,01:1,99$, " $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$
 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ in $\text{NaCl}:\text{Ca}:\text{VO}_4:\text{Cl} = 10:5,87:1,81$, " $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$

Die Debeye-Scherrer-Diagramme dieser Stoffe zeigen einwandfrei Apatitstruktur.^{x)}

Die drei Apatite kristallisieren in feinen, verfilzten Nadeln. Bei Betrachtung der Atomverhältnisse fällt auf, daß vor allem $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ und $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ nicht ganz rein erhalten werden konnten. Zur Deutung muß folgendes festgestellt werden:

- a) Beim Auflösen der Schmelze in Wasser und nachfolgendem Auswaschen war die Waschflüssigkeit nach dem Verbrauch von 2 l Waschwasser noch immer schwach chloridhaltig. Es ist anzunehmen, daß Chlorid zu einem geringen Teil durch Hydroxyl ersetzt wird.
- b) Bei Gesamtanalysen wurde ein wechselnder Gehalt an Natrium gefunden (siehe Seite 64).

Aus diesen Tatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Es besteht die Möglichkeit der Beimischung von Hydroxylapatit. Der auftretende Natriumgehalt könnte zum Teil von dem halogenfreien Apatit $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ beziehungsweise $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{VO}_4)_3$ (siehe Seite 15) stammen. Ferner muß die eingangs erwähnte Fähigkeit der Apatite, in der Lösung vorhandene Ionen zu adsorbieren, in Betracht gezogen werden. Bei der bekanntermaßen großen Neigung der Apatite, feste Lösungen miteinander einzugehen, ist eine Mischkristallbildung zwischen Halogen-Hydroxyl- und Natriumapatit sehr leicht möglich. In diesem Zusammenhang erwähnenswert sind die Beobachtungen, die L.H.Borgström²¹⁾ an $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ machte, der aus Natriumchlorid, Calciumchlorid und tertiärem Calciumphosphat gewonnen war. Borgström fand, daß mit steigendem Natriumchloridgehalt der Schmelzen

x) Alle Röntgenaufnahmen wurden mit Kupfer- K_α -Strahlung (Kameradurchmesser 57,3 mm) ausgeführt.

der Natriumgehalt der gewonnenen Produkte zunimmt, während der Chlorgehalt abnimmt.

1.2 Strontiumphosphat, -arsenat, -vanadat

Bei der Präparierung der Strontium-Chlor-Apatite wurde in gleicher Weise wie bei den Calciumapatiten verfahren. Das Mengenverhältnis der Schmelzenbestandteile war wiederum: Strontiumsalz : Natriumchlorid = 1 g : 50 g. Die entstandenen Strontium-Chlor-Apatite sind ganz leicht hellgrün gefärbt und kristallisieren in sehr schönen, gut ausgebildeten Nadeln und Säulen. Die Pulverdiagramme nach Debye-Scherrer beweisen die Bildung von Apatiten. Die mittleren Atomverhältnisse aus den Analysen betragen:

$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	in NaCl: Sr: PO_4	: Cl = 10:6,01:1,90	entspr. $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$	in NaCl: Sr: AsO_4	: Cl = 10:5,92:2,03	" $\text{Sr}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	in NaCl: Sr: VO_4	: Cl = 10:6,04:1,99	" $\text{Sr}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$

Wie aus den Atomverhältnissen ersichtlich, konnten die drei Strontium-Chlor-Apatite in reiner Form erhalten werden.

Von $\text{Sr}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ wurde ein Pulverdiagramm nach dem asymmetrischen Verfahren ²²⁾ aufgenommen und hexagonal indiziert ²⁰⁾. Die gefundenen Gitterkonstanten betragen:

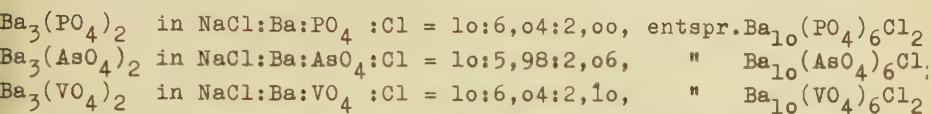
$a = 10,12 \text{ \AA}$, $c = 7,49 \text{ \AA}$, $c/a = 0,741$.

1.3 Bariumphosphat, -arsenat, -vanadat

Wiederum wurden die Bariumsalze mit Natriumchlorid im Gewichtsverhältnis 1 : 50 bei 950°C geschmolzen, langsam im Verlauf von 2-3 Stunden abgekühlt, die Schmelzen zerkleinert und aus diesen mit Wasser das überschüssige Natriumchlorid entfernt. Die Barium-Chlor-Apatite fallen in kleinen Nadeln und Säulen an. Während $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ und $\text{Ba}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ rein weiß sind, zeigt $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ eine leicht hellrote Färbung.

Das Ergebnis der röntgenographischen Prüfung nach dem Pulververfahren steht im Einklang mit dem analytischen Befund,

der ebenfalls Apatitbildung beweist. Die mittleren Atomverhältnisse sind:



Die drei Barium-Chlor-Apatite können also auf diese Weise ebenfalls in reiner Form dargestellt werden.

Von $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ und $\text{Ba}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ wurden auf Grund asymmetrischer Pulveraufnahmen die Gitterkonstanten berechnet:

$$\underline{\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2} : a = 10,25 \text{ \AA}, c = 7,65 \text{ \AA}, c/a = 0,747.$$

$$\underline{\text{Ba}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2} : a = 10,44 \text{ \AA}, c = 7,59 \text{ \AA}, c/a = 0,726.$$

Die Achsenverhältnisse c/a liegen in dem für Apatite üblichen Bereich. Die entsprechenden Auswertungstabellen der Röntgenaufnahmen sind in der Diplomarbeit ²⁰⁾ enthalten.

1.4 Zusammenfassung

Bei der Umsetzung der Erdalkali(Ca,Sr,Ba)-phosphate, -arsenate und -vanadate mit Natriumchlorid können theoretisch 9 verschiedene Apatite entstehen. Von diesen konnten 6, nämlich die Barium- und Strontiumapatite, rein gewonnen werden. Von den 3 möglichen Calciumapatiten entsteht nur $\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$ rein. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ und $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ werden nach dieser Methode, wie schon dargelegt, mit anderen Bestandteilen vermischt erhalten. Es sei darauf hingewiesen, daß auch gerade der Calcium-Hydroxyl-Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, obwohl in wässriger Lösung das einzige beständige Calciumphosphat, sehr oft vom theoretischen Apatitverhältnis abweicht.

2.122 Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten mit Natriumbromid

2.1 Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat

Bei der Umsetzung von tertiärem Calciumphosphat mit Natriumbromid wurde ebenfalls in der Schmelze ein flockiger Rückstand beobachtet. Außerdem war auch der Bromidgehalt der Reaktionsprodukte zu niedrig. Durch Erhöhung des Natriumbromidüberschusses (bis $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{NaBr} = 1 : 200$) wurde analog zu den Natriumchloridschmelzen keine Besserung erzielt. Das Mengenverhältnis 1:50 wurde deshalb beibehalten und die Umsetzung wieder bei 950°C im Porzellantiegel, unter Umrühren der flüssigen Schmelze, ausgeführt. Da die Vermutung nahe lag, daß beim Herauslösen des überschüssigen Natriumbromids mit Wasser ein Teil des Bromids durch Hydroxylgruppen ersetzbar sei, wurde in weiteren Versuchen die Schmelze zunächst mit Eiswasser behandelt. Als dieses Verfahren keinen Erfolg brachte, wurde das Natriumbromid in einer Soxhletapparatur mit Methanol aus der Schmelze entfernt. Der Bromidgehalt der Reaktionsprodukte wurde zwar durch dieses Vorgehen erhöht, lag aber immer noch unter den errechneten Werten. Die analytische Untersuchung der mit Methanol extrahierten Schmelzprodukte brachte folgende mittleren Atomverhältnisse:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	in NaBr:Ca:PO ₄ :Br = 10:6,06:1,00 entspr.	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	in NaBr:Ca:AsO ₄ :Br = 10:5,96:1,06 "	$\text{Ca}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	in NaBr:Ca:VO ₄ :Br = 10:5,86:1,74 "	$\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$

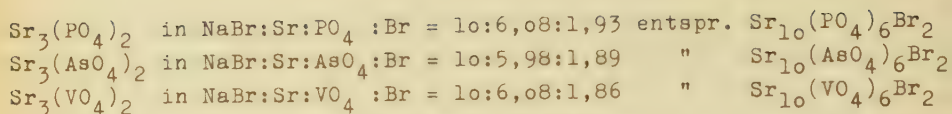
Die erhaltenen Substanzen sind rein weiß und kristallisieren teilweise in kleinen Nadeln, sind jedoch feinerkristallin als die entsprechenden Chlorapatite. Die Röntgendiagramme weisen Apatitstruktur auf. Bei Betrachtung der Analysenwerte fällt auf, daß stets zuviel Calcium und Phosphat beziehungsweise Arsenat gefunden wurde. Neben der geringfügigen Bildung von Hydroxylapatit, die sich an der Steigerung des Bromidgehaltes bei Übergang von Wasser zu Methanol als Extraktionsmittel erkennen läßt, müssen hier dieselben Erklärungen wie

bei den entsprechenden Calcium-Chlor-Apatiten für die Diskrepanz zwischen Analyse und Röntgenaufnahme vorgebracht werden. Die Möglichkeit, daß die Apatite mit nicht umgesetztem Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat verunreinigt sind, scheidet praktisch aus, da die Steigerung des Natriumbromidüberschusses auf 1 : 200 keine Änderung der vorgefundenen Tatsachen brachte. Es dürfte also auch hier ein Gemisch vorliegen und zwar zwischen Bromapatiten, den entsprechenden, später aufgefundenen, halogenfreien Apatiten $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{AsO}_4)_3$, $\text{Ca}_4\text{Na}(\text{VO}_4)_3$, den entsprechenden Hydroxylapatiten und zwischen adsorbierten Ionen, wobei die Adsorption beziehungsweise isomorphe Substitution an der Oberfläche hier schon größtenteils in der Schmelze stattgefunden haben müßte. Die 3 Calcium-Brom-Apatite konnten also nicht als reine Substanzen gewonnen werden. Sicher darf für diesen Befund auch der größere Ionenradius des Broms verantwortlich gemacht werden, der im Calciumapatitgitter vielleicht Verzerungen und damit eine gewisse Instabilität hervorruft.

2.2 Strontiumphosphat, -arsenat, -vanadat

In Analogie zum Verhalten der tertiären Strontiumsalze in Natriumchlorid entstehen beim Umsetzen mit Natriumbromid ebenfalls verhältnismäßig reine Bromapatite. Es wurden wieder die tertiären Strontiumsalze mit Natriumbromid im Verhältnis 1 g : 50 g bei 950°C geschmolzen. Es war nicht notwendig, das überschüssige Natriumbromid der Reaktionsprodukte in Methanol zu lösen, da die analytisch ermittelten Bromidwerte der mit Wasser behandelten Präparate nur unwesentlich von den errechneten Werten abwichen.

Die 3 Strontium-Brom-Apatite fallen als weiße Substanzen an, die in feinen Nadeln kristallisieren. Die Röntgendiagramme, die das typische Interferenzsystem der Apatite aufweisen und die mittleren Atomverhältnisse der durchgeführten Analysen belegen die Entstehung der folgenden Apatite:

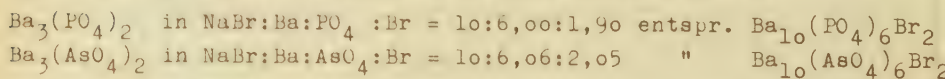


Für diese, gegenüber den bei den Calciumverbindungen gemachten Erfahrungen, auffallend leichte Bildung der Bromapatite mag vielleicht die durch den größeren Ionenradius des Strontiums (Ca 1,06, Sr 1,27) erweiterte Elementarzelle die Ursache sein, da in diese das Brom leichter eintreten kann. Von $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ wurden die Gitterkonstanten bestimmt ²⁰⁾:
 $a = 10,00 \text{ \AA}$, $c = 7,59 \text{ \AA}$, $c/a = 0,759$.

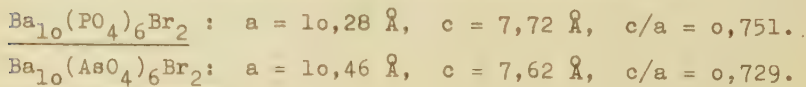
2.3 Bariumphosphat, -arsenat, -vanadat

Die tertiären Bariumsalze wurden mit Natriumbromid im Verhältnis 1:50 bei 950°C geschmolzen und mit Wasser bromidfrei gewaschen, da die Verwendung von Methanol die gleichen Ergebnisse brachte.

Während sich Bariumphosphat und Bariumarsenat mit Natriumbromid zu den entsprechenden Bromapatiten umsetzten, enthielt das aus Bariumvanadat und Natriumbromid gewonnene Reaktionsprodukt trotz mehrerer Versuche niemals Bromid. Dieses halogenfreie Produkt konnte auf Grund der Analyse und der Röntgenstruktur als unverändertes Bariumvanadat identifiziert werden. Die 2 aufgefundenen Barium-Brom-Apatite sind weiß und kristallisieren in kleinen Nadeln und sechseckigen Blättchen. Ihre Debye-Scherrer-Diagramme beweisen die Apatitbildung. Es wurden folgende Atomverhältnisse ermittelt:



Von den beiden Barium-Brom-Apatiten wurden nach dem asymmetrischen Verfahren die Gitterkonstanten errechnet:



2.4 Zusammenfassung

Die 9 theoretisch denkbaren Bromapatite dieser Gruppe konnten bis auf den Barium-Vanadat-Brom-Apatit dargestellt werden. Zwischen Natriumbromid und Bariumvanadat erfolgte keine Umsetzung. Von den 8 erhaltenen Apatiten wurden die 3 Strontium- und die 2 Bariumapatite in reiner Form gewonnen. Die 3 Calciumapatite weisen Verunreinigungen auf, die auf dieselben Ursachen, wie bei den entsprechenden Chlorapatiten, zurückzuführen sind.

2.123 Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten, -vanadaten mit Natriumjodid

3.1 Calciumphosphat, -arsenat, -vanadat

Die Natriumjodidschmelzen wurden unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt. Das erprobte Verhältnis der Schmelzenbestandteile wurde auch hier beibehalten. Die Umsetzung erfolgte bei 950°C . Die erkaltete Schmelze wurde zerkleinert, in Wasser gelöst und der Rückstand jodidfrei gewaschen.

Bei keiner der 3 Umsetzungen enthielt der Rückstand Jodid, es hatte sich also kein Jodapatit gebildet. Trotzdem wiesen in allen 3 Fällen die aufgenommenen Pulverdiagramme eindeutig auf das Vorliegen eines Apatits hin. Es war also nicht das tertiäre Calciumsalz unverändert zurückgewonnen worden. Wie die Analyse zeigt, waren halogenfreie, natriumhaltige Apatite vom Typus der von Merker und Wondratschek ¹²⁾ beim Blei gefundenen Apatite mit freien Y-Plätzen entstanden. Die Analysen brachten folgende Atomverhältnisse:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	in $\text{NaJ}:\text{Ca}:\text{PO}_4:\text{Na} = 4:2,91:0,90$	entspr. $\text{NaCa}_4(\text{PO}_4)_3$
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	in $\text{NaJ}:\text{Ca}:\text{AsO}_4:\text{Na} = 4:2,86:0,74$	" $\text{NaCa}_4(\text{AsO}_4)_3$
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	in $\text{NaJ}:\text{Ca}:\text{VO}_4:\text{Na} = 4:2,83:0,80$	" $\text{NaCa}_4(\text{VO}_4)_3$

Die Natrium-Calcium-Apatite fallen als sehr feinkristalline, weiße Pulver an. Die Atomverhältnisse zeigen, daß die Verbindungen nicht in ganz reiner Form dargestellt werden

konnten. Es ist wahrscheinlich, daß hier Gemische mit den entsprechenden Hydroxylapatiten vorliegen. Leider läßt sich das analytisch nicht sicher feststellen. Ebenso kann die Adsorption von Ionen nicht ausgeschlossen werden. Es ist zu erwägen, ob die geringfügige Beimischung von Hydroxylionen nicht die Entstehung einer solchen Apatitstruktur mit leeren Halogenplätzen begünstigt, da ja hier gegenüber den entsprechenden Bleiverbindungen von Merker und Wondratschek die Polarisationsverhältnisse etwas ungünstiger liegen. Jedenfalls kann mit großer Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß die Jodapatite des Calciums, wie sie Ditte ²⁾ beschrieben hat, nicht existenzfähig sind.

Im Zusammenhang mit den aufgefundenen Natriumapatiten des Calciums ist erwähnenswert, daß M.A. Bredig ²³⁾ einen Kaliumapatit $\text{Ca}_4\text{K}(\text{PO}_4)_3$ beschreibt. Er setzte Calciumhydrogenphosphat und Kaliumnitrat bei 1000°C in einem von Kohlendioxyd befreiten Luftstrom miteinander um und erhielt nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniumcitratlösung den besagten Kaliumapatit.

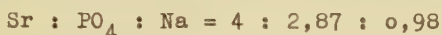
3.2 Strontiumphosphat, -arsenat, -vanadat

Die tertiären Strontiumsalze wurden nach dem gleichen Schema wie die Calciumsalze mit Natriumjodid umgesetzt. Das Gemisch aus Strontiumsalz und getrocknetem Natriumjodid (Verhältnis 1:50) wurde im Stickstoffstrom bei 950°C geschmolzen und in der üblichen Weise weiterbehandelt. Die anfallenden weißen Produkte wurden röntgenographisch und analytisch untersucht.

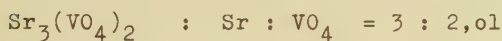
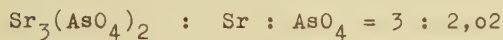
Analog zu den Calciumsalzen enthielt keine der drei Substanzen Jod. Es waren also auch hier keine Jodapatite entstanden. Von den Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer wies nur die der Umsetzung von Strontiumphosphat mit Natriumjodid Apatitstruktur auf. Das Liniensystem der beiden anderen Röntgendiagramme konnte durch Vergleich als das des tertiären Strontiumarsenats beziehungsweise -vanadats identifiziert werden. Es hatte also

nur im Falle des Strontiumphosphats eine Umsetzung zu dem Natrium-Strontium-Apatit stattgefunden, während Strontium-arsenat und -vanadat unverändert aus der Schmelze zurück-erhalten werden.

Der dargestellte halogenfreie Apatit des Strontiums kristallisiert in Nadeln und Säulen. Das Atomverhältnis aus den Analysen lautet:



Die Analysen der Umsetzungsprodukte aus Strontiumarsenat und -vanadat mit Natriumjodid bewiesen das Vorhandensein der betreffenden tertiären Salze:

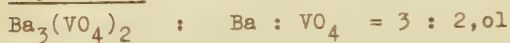
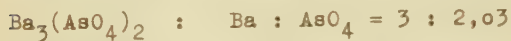


3.3 Bariumphosphat, -arsenat, -vanadat

Auch hier wurden nacheinander die tertiären Bariumsalze mit Natriumjodid im Verhältnis 1:50 bei 950⁰ in trockener Stickstoffatmosphäre geschmolzen. Die vom überschüssigen Natriumjodid befreiten Substanzen enthielten wiederum kein Jodid. Es sind also auch, zumindestens auf diese Weise, keine Jodapatite des Bariums darstellbar. Auf Grund des analytischen und des röntgenographischen Befundes konnte entschieden werden, daß sich die tertiären Bariumsalze in geschmolzenem Natriumjodid genauso wie die vorher behandelten Strontiumsalze verhalten. Das tertiäre Bariumphosphat setzt sich mit Natriumjodid zum entsprechenden Natriumapatit um, tertiäres Bariumarsenat beziehungsweise -vanadat reagieren nicht mit Natriumjodid. Der Natrium-Barium-Apatit $\text{Ba}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ ist weiß und bildet kleine sechseckige Tafeln. Das gefundene Atomverhältnis beträgt:



Das Atomverhältnis der Umsetzungsprodukte von tertiärem Bariumarsenat beziehungsweise -vanadat mit Natriumjodid ist das der tertiären Salze.



3.4 Zusammenfassung

Im Gegensatz zu dem Verhalten der tertiären Erdalkalisalze in geschmolzenem Natriumchlorid beziehungsweise Natriumbromid bilden sich beim Schmelzen mit Natriumjodid überhaupt keine Jodapatite. Die Umsetzungsprodukte enthielten niemals Jod, auch nicht in geringen Mengen. Es entstehen, wenn nicht überhaupt eine Reaktion ausbleibt, natriumhaltige Apatite mit freien Halogenplätzen der allgemeinen Formel: $\text{Me}_4\text{Na}(\text{XO}_4)_3$.

Von den 9 theoretisch denkbaren Natriumapatiten dieser Serie konnten die 3 Natrium-Calcium-Apatite, wahrscheinlich mit den entsprechenden Hydroxylapatiten verunreinigt, aufgefunden werden. Ferner gelang es, die Natriumapatite $\text{Sr}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Ba}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ darzustellen.

Tertiäres Strontium- und Bariumvanadat, sowie tertiäres Strontium- und Bariumarsenat reagieren nicht mit Natriumjodid und werden unverändert aus der Schmelze zurückgewonnen.

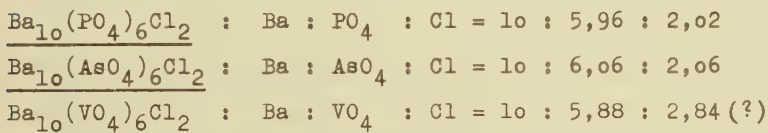
2.124 Umsetzung tertiärer Bariumsalze mit Bariumhalogeniden

Nachdem es, wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, nicht gelungen war, durch Umsetzung der entsprechenden tertiären Erdalkalisalze mit Natriumjodid Jodapatite der Erdalkalien zu gewinnen, wurde versucht, diese von Ditte ²⁾ beschriebenen Verbindungen auf einem anderen Wege zu erhalten. Da es nach den bisher gemachten Erfahrungen unwahrscheinlich ist, daß Erdalkalijodapatite überhaupt existieren können, wurden nur noch mit den tertiären Bariumsalzen entsprechende Versuche angestellt, denn das durch den verhältnismäßig großen Ionen-

radius des Bariums ($1,43 \text{ \AA}$) aufgeweitete Gitter würde noch am ehesten den Eintritt von Jod gestatten. Ebenso wurde angestrebt, den einzigen nicht aufgefundenen Bromapatit $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ aus der Reihe der Erdalkali-Brom-Apatite auf andere Weise zu gewinnen. Dazu wurden die tertiären Bariumphosphate, -arsenate und -vanadate mit Bariumjodid bzw. Bariumbromid umgesetzt. Um einen systematischen Überblick zu erhalten, wurden die tertiären Bariumsalze auch noch mit Bariumchlorid geschmolzen.

4.1 Umsetzung mit Bariumchlorid

Die drei tertiären Bariumsalze wurden mit getrocknetem Bariumchlorid jeweils im Gewichtsverhältnis 1:5 bei 950°C im Porzellantiegel umgesetzt. Die flüssige Schmelze wurde umgerührt und dann im Verlauf von 2 Stunden abgekühlt. Die zerkleinerte Reaktionsmasse wurde mit Wasser von überschüssigem Bariumchlorid befreit. Der Rückstand war in allen drei Fällen weiß und kristallisierte in kleinen Nadeln und Säulen, also in dem bekannten Habitus der synthetischen Apatite. Wie erwartet, waren bei diesen Umsetzungen die drei Barium-Chlor-Apatite entstanden, die auf anderem Wege (siehe Seite 11) schon gefunden werden konnten. Die Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer zeigten das typische Interferenzsystem der Apatite und die Analysenwerte bestätigten diesen Befund:



4.2 Umsetzung mit Bariumbromid

Wie schon angeführt, war es nicht möglich, den Bromapatit $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ auf die bewährte Weise durch Umsetzung von tertiärem Bariumvanadat mit Natriumbromid bei 950°C zu erhalten. Deshalb wurde wasserfreies Bariumbromid im Verhältnis 1:5 bei 1000°C mit Bariumvanadat zusammengeschmolzen. Die flüssige Schmelze wurde umgerührt und dann langsam abgekühlt.

Das zerkleinerte Reaktionsprodukte wurde in verschiedenen Ansätzen sowohl mit Methanol als auch mit Wasser extrahiert. Es konnte diesbezüglich kein Unterschied im Bromidgehalt des Rückstandes festgestellt werden. Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle des Umsetzungsproduktes ein völlig anderes Aussehen wie die synthetischen Apatite. Es waren kleine viereckige Tafeln entstanden. Auch das linienreiche Pulverdiagramm dieses Stoffes ist von dem eines Apatites ganz verschieden. Schon diese Befunde zeigten, daß also auch auf diese Weise kein Bromapatit entstanden war. Die Analyse ergab ein Atomverhältnis, das dem des Wagnerits $Mg_4(PO_4)_2F_2$ entspricht:



Ein Vergleich der Röntgendiagramme des so erhaltenen $Ba_4(VO_4)_2Br_2$ und des eigentlichen Wagnerits $Mg_4(PO_4)_2F_2$ zeigte, daß diese beiden Verbindungen nicht isomorph sind. Diese Tatsache war aber zu erwarten, da selbst zwischen dem natürlichen Wagnerit, der monoklin kristallisiert, und dem synthetischen "Kalkwagnerit" $Ca_4(PO_4)_2Cl_2$, der dem rhombischen Kristallsystem angehört, keine Isomorphie besteht. Wenn also die erhaltene Verbindung $Ba_4(VO_4)_2Br_2$ zum Wagnerit-typ gerechnet wird, so soll sich das nur auf die formelmäßige Zusammensetzung beziehen und nicht etwa eine Isomorphiebeziehung ausdrücken.

Dieser "Wagnerit" wurde auch schon von Ditte ²⁾ beschrieben, allerdings ist die Vorschrift zur Darstellung sehr ungenau. Er gibt nur an, daß dieser "Wagnerit" durch Erhitzen von "etwas Vanadinsäure mit viel Bariumbromid" erhältlich sei. Ebenso hat Ditte den entsprechenden Bromapatit $Ba_{10}(VO_4)_6Br_2$ beschrieben, zu dessen Darstellung er eine Mischung von "etwas Vanadinsäure, Natriumbromid und Bariumbromid" schmilzt. Dieser Apatit konnte in dieser Arbeit trotz mehrerer Versuche nicht aufgefunden werden. In der Diplomarbeit ²⁰⁾ wurde versucht, nach den gleichlautenden Angaben Dittes die Barium-Brom-Apatite $Ba_{10}(PO_4)_6Br_2$ und $Ba_{10}(AsO_4)_6Br_2$

zu gewinnen. Die Angaben Dittes konnten nicht bestätigt werden. Diese beiden Apatite konnten aber nach den hier angewandten Verfahren rein erhalten werden (siehe unten und Seite 14).

Die Umsetzung von Bariumphosphat und Bariumarsenat mit wasserfreiem Bariumbromid erfolgte wieder im Gewichtsverhältnis 1:5 bei 950°C. Die von überschüssigem Bariumbromid befreiten Schmelzprodukte sind rein weiß und sehr feinkristallin. Unter dem Mikroskop erkennt man neben kleinen stäbchenförmigen Kristallen feine Nadeln. Deutet schon der teilweise nadelige Habitus dieser Substanzen auf das Vorliegen von Apatiten hin, so wird diese Vermutung durch die analytische Untersuchung bestätigt. Es wurden folgende Atomverhältnisse ermittelt:



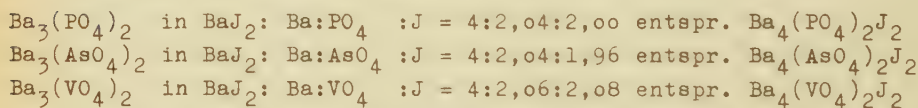
Diese beiden Bromapatite, die nach Dittes Angaben nicht erhalten wurden, können also sowohl durch Umsetzung der tertiären Bariumsalze mit fünfzigfachem Überschuss an Natriumbromid als auch durch Schmelzen der Bariumsalze mit der fünffachen Menge an wasserfreiem Bariumbromid dargestellt werden. An die Stelle des nicht erhaltenen $\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$ tritt die entsprechende Verbindung vom Wagnerit-Typ $\text{Ba}_4(\text{VO}_4)_2\text{Br}_2$. Es scheint also hier eine gewisse Konkurrenz zwischen diesen beiden Verbindungstypen zu herrschen, wie auch unten noch in mehreren Beispielen gezeigt wird.

4.3 Umsetzung mit Bariumjodid

Die drei tertiären Bariumsalze wurden jeweils mit im Hochvakuum entwässertem Bariumjodid wiederum im Gewichtsverhältnis 1:5 bei 950°C verschmolzen. Um die Zersetzung des hydrolyseempfindlichen Bariumjodids zurückzudrängen, wurden die Schmelzen in Röhrentiegeln ausgeführt, in die trockener Stickstoff geleitet wurde. Nur zum Umrühren der flüssigen Schmelze erfuhr die Stickstoffeinleitung eine kurze Unter-

brechung, um dann bis zum Erkalten der Substanz fortgeführt zu werden. Die zerkleinerten Reaktionsprodukte wurden mit Methanol bis zum Verschwinden des überschüssigen Jodids ausgelaugt. Im Gegensatz zur Umsetzung der tertiären Bariumsalze mit Natriumjodid enthalten hier alle Rückstände Jodid.

Die röntgenographische Untersuchung dieser Substanzen brachte aber keinen Hinweis auf das Vorliegen von Jodapatiten. Die linienreichen Diagramme haben keine Ähnlichkeit mit der für Apatite typischen Gruppierung. Untereinander identisch in der Linienanordnung sind die Pulverdiagramme der Umsetzungsprodukte von tertiärem Bariumarsenat bzw. -vanadat mit Bariumjodid. Eine ähnliche, aber linienreichere Pulveraufnahme liefert der Rückstand aus der Verschmelzung von tertiärem Bariumphosphat mit Bariumjodid. Die Analyse dieser jodhaltigen Verbindungen zeigte dann, daß alle drei die Zusammensetzung des Wagnerits aufweisen:



Unter dem Mikroskop haben diese wagneritartigen Verbindungen einen deutlich anderen Habitus als die synthetischen Apatite. Sie gleichen den Barium-Brom-Verbindungen vom Wagnerit-Typ (siehe S. 20).

$\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$: kleine, zum Teil rechteckige Tafeln

$\text{Ba}_4(\text{AsO}_4)_2\text{J}_2$: schöne rechteckige Kristalle

$\text{Ba}_4(\text{VO}_4)_2\text{J}_2$: kleine rechteckige Tafeln

Es muß festgehalten werden, daß auch hier keine Isomorphiebeziehung zum eigentlichen Wagnerit $\text{Mg}_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ oder zum "Kalkwagnerit" $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{Cl}_2$ besteht. Allerdings sind von den aufgefundenen "Wagneriten" auf Grund des Vergleiches der Pulveraufnahmen drei untereinander isomorph, nämlich

$\text{Ba}_4(\text{VO}_4)_2\text{Br}_2$, $\text{Ba}_4(\text{AsO}_4)_2\text{J}_2$ und $\text{Ba}_4(\text{VO}_4)_2\text{J}_2$. Die Verbindung $\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$ weist ein anderes Pulverdiagramm auf und gehört deshalb wohl einer anderen Kristallklasse an. Diese Vermutung

ist aber aus dem linienreichen Pulverdiagramm nicht mit Sicherheit ableitbar.

Nachdem keiner der durchgeführten Versuche zur Darstellung von Jodapatiten der Erdalkalien erfolgreich verlief und die entsprechenden Angaben Dittes nicht bestätigt werden konnten ²⁰⁾, ist es unwahrscheinlich, daß solche Verbindungen überhaupt bestehen können. Es fällt auf, daß hier wiederum an die Stelle der nicht darstellbaren Apatite die entsprechenden Wagneritartigen Verbindungen treten. Bezüglich der Ditteschen Barium-Jod-Apatite läßt sich vermuten, daß vielleicht verunreinigte "Wagnerite" für Apatite gehalten wurden. Die hier aufgefundenen Barium-Jod-Wagnerite wurden von Ditte nicht beschrieben.

4.4 Zusammenfassung

Bei der Umsetzung der tertiären Bariumsalze mit Bariumchlorid und Bariumbromid entstehen die entsprechenden Halogenapatite, mit Ausnahme des Bariumvanadates, das mit Bariumbromid zu einer Verbindung $\text{Ba}_4(\text{VO}_4)_2\text{Br}_2$ führt, die in der formelmäßigen Zusammensetzung dem Mineral Wagnerit entspricht. Der gleiche Wagnerit-Typ wird durch Verschmelzen der drei tertiären Bariumsalze mit wasserfreiem Bariumjodid erhalten.

2.125 Umsetzung tertiärer Bleisalze mit Natriumhalogeniden

5.1 Umsetzung mit Natriumchlorid

Tertiäres Bleiphosphat bzw. Bleiarsenat wurde nach dem bei den Erdalkalisalzen erprobten Verfahren mit Natriumchlorid im Gewichtsverhältnis 1:50 bei 950°C im Porzellantiegel geschmolzen. Mit einem Spatel wurde die flüssige Schmelze umgerührt und dann im Verlauf von 2-3 Stunden abgekühlt. Wie bei den entsprechenden Versuchen mit tertiärem Calciumphosphat wurde auch beim Bleiphosphat eine Ausscheidung in der flüssigen Schmelze beobachtet. Tertiäres Bleiarsenat zeigte dieses Verhalten nicht. Es wurde schon betont, daß

keine Entscheidung getroffen werden kann, ob diese Ausscheidung in der Schmelze nicht umgesetztes Bleiphosphat oder bereits gebildeter Apatit ist. Die zerkleinerte Schmelze wurde in Wasser gelöst und der Rückstand chloridfrei gewaschen. Es blieben in beiden Fällen gelbe Substanzen zurück, die in kleinen Blättchen und Nadeln kristallisieren. Die Röntgendiagramme weisen das Linienmuster des Apatits auf. Die Atomverhältnisse aus den Analysen betragen:

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ in NaCl : $\text{Pb}:\text{PO}_4$: Cl = 10:6,12:1,84 entspr. $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ in NaCl : $\text{Pb}:\text{AsO}_4$: Cl = 10:6,49:2,01 " $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Cl}_2$

Wider Erwarten wurden diese beiden synthetischen Bleiapatite nicht ganz rein erhalten, kommen doch beide als Minerale in der Natur unter dem Namen Pyromorphit bzw. Mimetesit vor. Andererseits steht dieses Verhalten im Einklang mit den bei der Synthese des Calcium-Chlor-Apatits $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ gemachten Erfahrungen. Auch diese Verbindung konnte nicht rein gewonnen werden (siehe Seite 9). Die komplizierten Adsorptions- bzw. Substitutionsvorgänge, zu denen das Apatitgitter bekanntlich sehr neigt, dürften auch hier die Ursache der nicht ganz stöchiometrischen Zusammensetzung sein. Tertiäres Bleivandat wurde nicht mit Natriumchlorid umgesetzt, da das zu erwartende Reaktionsprodukt $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$ ebenfalls als Mineral (Vanadinit) auftritt, und nur die grundsätzliche Verwendbarkeit dieses Darstellungsverfahrens auch für Blei-Chlor-Apatite erprobt werden sollte.

5.2 Umsetzung mit Natriumbromid

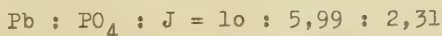
Die Umsetzung der tertiären Bleisalze mit Natriumbromid erfolgte wieder im Verhältnis 1:50 bei 950°C. Die mit Methanol oder Wasser extrahierten Substanzen sind gelb und kristallisieren in kleinen Nadeln und Blättchen. Die Röntgendiagramme zeigen eindeutig die Interferenzlinien der Apatite. Es wurden folgende Atomverhältnisse gefunden:

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ in NaBr: $\text{Pb}:\text{PO}_4$: Br = 10:6,48:1,31 entspr. $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$
 $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ in NaBr: $\text{Pb}:\text{AsO}_4$: Br = 10:5,91:2,07 " $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$
 $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ in NaBr: $\text{Pb}:\text{VO}_4$: Br = 10:6,29:1,70 " $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Br}_2$

Auch hier treten wieder Abweichungen von den berechneten Atomverhältnissen auf. Es liegt einmal die Vermutung nahe, daß im geringen Maße Hydroxylapatit beigemischt ist, da bei Verwendung von Methanol als Extraktionsmittel der Bromidgehalt der Produkte etwas gesteigert werden konnte. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß der Apatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ mit dem von Merker und Wondratschek beschriebenen halogenfreien Apatit $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ verunreinigt ist. Ebenso kann auch hier die Teilnahme von Ionenadsorption- bzw. Substitution an der Entstehungsreaktion nicht ausgeschlossen werden. Wiederum läßt sich bezüglich der Verunreinigungen ein Vergleich zwischen dem $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Br}_2$ und der entsprechenden Calciumverbindung ziehen. Die Blei-Brom-Apatite konnten auch von Merker und Wondratschek¹³⁾ durch Zusammensintern stöchiometrisch zusammengesetzter Gemische von Bleibromid und tertiärem Bleisalz hergestellt und röntgenographisch nachgewiesen werden.

5.3 Umsetzung mit Natriumjodid

Über Phosphorpentoxyd getrocknetes Natriumjodid wurde mit den tertiären Bleisalzen in Stickstoffatmosphäre bei 950°C verschmolzen. Das Mengenverhältnis Bleisalz : Natriumjodid = 1:50 wurde auch hier beibehalten. Die Extraktion des überschüssigen Natriumjodids geschah mit Methanol. Alle anfallenden Produkte waren jodidhaltig. Aber die aufgenommenen Pulverdiagramme wiesen mit einer Ausnahme niemals Apatitstruktur auf. Nur einmal lieferte ein Umsetzungsprodukt von tertiärem Bleiphosphat mit Natriumjodid eine Pulveraufnahme, die das typische Interferenzsystem der Apatite zeigte. Die analytische Prüfung dieser Substanz brachte ein Atomverhältnis, das annähernd dem des Blei-Jod-Apatits $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ entsprach:



Leider konnte, trotz vieler Versuche, dieses Ergebnis nicht reproduziert werden. Auch die Umsetzung von tertiärem Bleiarsenat bzw. Bleivanadat ergab Substanzen, die weder auf

Grund von Analysen noch mittels röntgenographischer Untersuchung definiert werden konnten.

Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Umsetzungen keine reinen Stoffe, sondern Gemische entstehen. Nachdem es Merker und Wondratschek ¹³⁾ gelungen war, durch Zusammensintern von Bleijodid und tertiärem Bleiarsenat bzw. -vanadat im stöchiometrischen Verhältnis die Blei-Jod-Apatite $Pb_{10}(AsO_4)_6J_2$ und $Pb_{10}(VO_4)_6J_2$ herzustellen und somit die Existenzfähigkeit solcher Jodapatite erwiesen ist, kann man annehmen, daß bei den hier aufgefundenen Gemischen zu einem gewissen Prozentsatz Jodapatite beteiligt sind. Ein anderer Bestandteil dieser Gemenge dürften die entsprechenden Blei-Jod-Verbindungen vom Wagnerittyp sein. Daß solche Blei-Jod-"Wagnerite" beständig sind, wird im nächsten Kapitel bewiesen. Wahrscheinlich überschneiden sich hier die Beständigkeitsbereiche der Apatite und "Wagnerite", im Gegensatz zu dem bei den Erdalkalien beobachteten Verhalten. Über die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Schmelzen kann keine Aussage gemacht werden, da alle Reaktionen bei 950°C durchgeführt wurden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die gefundenen Gemische auch noch andere Verunreinigungen enthalten.

Es könnten vielleicht, in Analogie zum Verhalten der tertiären Erdalkalisalze in geschmolzenem Natriumjodid, halogenfreie Bleiapatite zu einem geringen Anteil ausgebildet werden. Ebenso muß auch die Beimischung von nicht umgesetzten tertiären Bleisalz in Betracht gezogen werden. Man kann abschließend zu den Umsetzungen von tertiären Bleisalzen mit Natriumjodid sagen, daß wohl Verbindungsbildung eintritt, diese aber keine eindeutige Richtung auf eine bestimmte Substanz, vor allem nicht auf Jodapatite, nimmt.

5.4 Zusammenfassung

Durch Schmelzen mit Natriumchlorid und Natriumbromid werden die zu erwartenden Halogenapatite erhalten, die aber alle

mit Ausnahme des $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{Br}_2$ nicht ganz rein anfallen. Die Umsetzung mit Natriumjodid führt zu Verbindungsgemischen, deren Zusammensetzung nicht genau geklärt werden konnte.

2.126 Umsetzung tertiärer Bleisalze mit Bleijodid

Wie mehrfach erwähnt, konnten Merker und Wondratschek ¹³⁾ durch Zusammensintern stöchiometrischer Gemische von Bleijodid und Bleiarsenat bzw. Bleivanadat bei 600°C die entsprechenden Jodapatite des Bleis auffinden. Mit Bleiphosphat hatte diese Methode keinen Erfolg. Nachdem in dieser Arbeit durch Umsetzung von Bleiphosphat mit Natriumjodid in einem leider nicht reproduzierbaren Fall eine Substanz mit der annähernden Zusammensetzung des $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ erhalten wurde, die auch ein Röntgenbild mit Apatitstruktur lieferte, schien es angebracht, noch einige Mühe auf die Darstellung dieser Jodapatite zu verwenden.

Zu diesem Zweck wurde tertiäres Bleiphosphat mit Bleijodid im Überschuß bei 950°C umgesetzt. Ebenso wurde auch noch das Verhalten von tertiärem Bleiarsenat und Bleivanadat in überschüssigem Bleijodid bei dieser Temperatur geprüft.

6.1 Bleiphosphat

Tertiäres Bleiphosphat wurde mit überschüssigem Bleijodid in verschiedenen Mengenverhältnissen bei 950°C verschmolzen. Die Reaktionen wurden in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung der mehrfach erwähnten Vorrichtung ausgeführt. Zum Umrühren der Schmelze wurde der Stickstoffstrom kurz unterbrochen und dann bis zum Erstarren der Schmelzmasse wieder eingeschaltet. Eine gewisse Schwierigkeit bot die Entfernung des überschüssigen Bleijodids aus dem Reaktionsprodukt. Als geeignetes Lösungsmittel wurde schließlich neben Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd hauptsächlich methanolische Natriumjodidlösung verwendet. Bei den ersten Versuchen wurde wässrige Natriumjodidlösung angewendet.

In der folgenden Tabelle wird eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und den gefundenen Jodgehalt der Reaktionsprodukte gegeben. Für $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ berechnet sich eine Menge von 8,76% Jod.

Tabelle 2

Nr. der Schmelze	Gewichtsverhältnis $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2:\text{PbJ}_2$	Lösungsmittel für PbJ_2	% Jod
1	1 : 1	wässrige NaJ-Lsg.	3,90
2	1 : 1	" "	2,24
3	1 : 1	methanol. NaJ-Lsg.	3,26
4	1 : 2	" "	5,69
5	1 : 2	" "	4,89
6	1 : 3	" "	13,54
7	1 : 3	" "	12,69
8	1 : 7	" "	16,53
9	1 : 2	Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd	11,03
10	1 : 7	"	16,37

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurde niemals der erforderliche Jodgehalt von 8,76% erreicht. Die gefundenen Werte liegen entweder darunter oder darüber und zwar wird bei Verwendung eines großen Bleijodidüberschusses mehr Jod gefunden. Auf diese Tatsache wird später nochmals eingegangen.

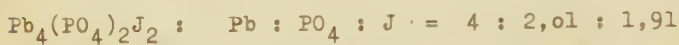
Die von einigen dieser Substanzen angefertigten Pulveraufnahmen zeigten jedoch übereinstimmend die Struktur von Apatiten (Versuch Nr. 1, 3, 4, 9). Lag bei den Versuchen 1 und 2 der Verdacht nahe, daß durch die Extraktion mit wässriger Natriumjodidlösung vielleicht ein Gemisch aus tertiärem Bleiphosphat, Bleijodid und Bleihydroxylapatit entstanden sei und deshalb röntgenographisch ein Apatit gefunden wurde, so konnte für die übrigen Versuche diese Vermutung nicht in Betracht gezogen werden, da hier von trockenen Präparaten ausgegangen, die Reaktion in trockenem Stickstoff durchgeführt

und mit nichtwässrigen Lösungsmitteln extrahiert wurde. Außerdem haben Merker und Wondratschek ¹³⁾ festgestellt, daß die von ihnen aufgefundenen Bleijodapatite $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ und $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{J}_2$ verhältnismäßig stabil gegenüber Wasser sind. Das Jod wird nur schwer durch Hydroxyl ersetzt. Es ist nicht zu erwarten, daß beim $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ grundsätzlich andere Verhältnisse vorliegen. Die geringen Spuren von Feuchtigkeit, die bei der hier angewandten Arbeitsweise mit in die Reaktion eingehen, können nicht für das Auftreten der Apatitstruktur bei der röntgenographischen Untersuchung verantwortlich gemacht werden. Die Möglichkeit der Bildung von halogenfreiem Alkaliapatit besteht zwar in ganz geringem Maße bei den Produkten, die mit methanolischer Natriumjodidlösung extrahiert wurden, kann aber bei den mit Dimethylformamid extrahierten Substanzen ganz ausgeschlossen werden.

Es ist also mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die erhaltenen Reaktionsprodukte jeweils zu einem Teil aus Blei-Jod-Apatit bestehen. Kommt nun bei jenen Umsetzungsprodukten, die gegenüber dem für $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ errechneten Jodwert zu wenig Jod enthalten, nicht umgesetztes tertiäres Bleiphosphat als zweiter Mischungspartner in Frage, so muß bei den Substanzen, die zuviel Jod aufweisen, eine jodhaltige Verbindung den zweiten Bestandteil des Gemisches bilden. Es liegt natürlich nahe, den entsprechenden "Jodwagnerit" an dieser Stelle zu erwarten. Diese Verbindung konnte auch tatsächlich in reiner Form aufgefunden werden.

In der Reihe der Umsetzungen zur Gewinnung des Blei-Jod-Apatits wurde auch versucht, durch Ausschluß von Sauerstoff dieses Ziel zu erreichen. Zunächst wurde tertiäres Bleiphosphat mit Bleijodid im Gewichtsverhältnis 1:2 in einer mit Stickstoff gefüllten Quarzampulle 2 Stunden bei 800°C erhitzt. Die Entfernung des überschüssigen Bleijodids erfolgte mit methanolischer Natriumjodidlösung. Der gefundene Jodgehalt dieser Substanz von 17,63% J spricht für die Bildung von "Jodwagnerit" $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$, für den sich 19,94% Jod errechnen.

Wird derselbe Versuch in einer am Hochvakuum evakuierten Quarzampulle bei 1000°C durchgeführt, so wird reiner "Blei-Jod-Wagnerit" erhalten, wie das gefundene Atomverhältnis beweist:



Diese Verbindung ist von gelblich-weißer Farbe und kristallisiert in sechseckigen Blättchen. Die linienreiche Röntgenaufnahme hat keinerlei Ähnlichkeit mit den typischen Apatitdiagrammen.

Ditte ²⁾ hat diesen "Wagnerit" neben seinen zahlreichen, zum größten Teil nicht reproduzierbaren Verbindungen, ebenfalls dargestellt, und zwar durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumjodid, Bleijodid und Bleiphosphat.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Existenzgrenze der Verbindungen $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ und $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$ von der Zusammensetzung der Schmelze abhängt. Ist im Reaktionsgemisch genügend Bleijodid vorhanden, so wird sich hauptsächlich $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$ bilden. Bei den im offenen Reaktionsgefäß durchgeführten Versuchen (siehe Tabelle 2) wird diese Vermutung deutlich, wenn man berücksichtigt, daß bei der Reaktionstemperatur von 950°C ein Teil des Bleijodids (Sp.: 872°C) aus dem Tiegel destilliert. Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Bildung von "Wagnerit" bzw. Apatit wurde nicht untersucht.

Es wurde schließlich nochmals versucht, durch Zusammenschmelzen eines stöchiometrisch zusammengesetzten Gemisches von tertiärem Bleiphosphat und Bleijodid in einer mit Stickstoff gefüllten Quarzampulle bei 1000°C den Blei-Jod-Apatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ zu erhalten. Die Röntgenaufnahme des Schmelzproduktes weist aber neben vielen Fremdlinien nur wenige Apatitlinien auf.

Es wurde auch versucht, eine ungefähre Bestimmung der Gitterkonstanten des $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ auszuführen. Vom Reaktionsprodukt des Versuchs Nr. 9 (Tabelle 2) wurde ein Pulverdiagramm nach Straumanis aufgenommen und vermessen. Die Interferenzen

konnten jedoch hexagonal nicht befriedigend indiziert werden. Das Diagramm ist im Bereich der niedrigen $d/2$ -Werte linienreicher als die Aufnahmen von wahren Bleiapatiten, und es können deshalb mehrere Linien nicht hexagonal indiziert werden. Berücksichtigt man diese Linien nicht, so würden sich folgende hexagonalen Gitterkonstanten errechnen:

$$a = 10,25 \text{ \AA}, c = 7,55 \text{ \AA}, c/a = 0,736.$$

Zum Vergleich werden die Gitterkonstanten der von Merker und Wondratschek ¹³⁾ dargestellten Blei-Jod-Apatite angeführt:

$$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2 : a = 10,37 \text{ \AA}, c = 7,54 \text{ \AA}, c/a = 0,727$$

$$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{J}_2 : a = 10,41 \text{ \AA}, c = 7,46 \text{ \AA}, c/a = 0,717$$

Obwohl sich die obigen Werte recht gut in diese Reihe einfügen würden, kann ihnen keine Gültigkeit beigemessen werden.

Merker und Wondratschek ¹³⁾ haben bei der Präparierung des Jodapatits $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ aus einem stöchiometrisch zusammengesetzten Gemisch von tertiärem Bleiarsenat und Bleijodid im Quarzglasröhrchen bei 600°C zwei verschieden gefärbte Formen des Jodmimetesits erhalten, nämlich eine weiße, hexagonale und eine gelbe, pseudohexagonale Substanz.

Das hexagonale Gitter läßt sich bekanntlich als basis-zentriertes-rhombisches auffassen, wenn a und b das spezielle Verhältnis $a : b = \sqrt{3} = 1,732$ besitzen. Weicht dieses Achsenverhältnis von dem Wert 1,732 deutlich ab, so tritt eine Linienaufspaltung gegenüber dem hexagonalen Diagramm auf. Dies ist der Fall bei der pseudohexagonalen Form des von Merker und Wondratschek gefundenen Jodmimetesits.

Der Einbau des Jods verursacht also anscheinend schon erhebliche Verzerrungen im Gitter, die aber durch die leichte Deformierbarkeit der AsO_4 -Tetraeder zurückgedrängt werden können, was sich auch im Auftreten einer hexagonalen Form des $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ äußert. Die relativ starren PO_4 -Tetraeder können aber die Volumenzunahme beim Einbau des Jods nicht elastisch abfangen, sie werden zum Ausweichen gezwungen. Deshalb ist hier auf jeden Fall eine Deformation des hexa-

gonalen Gitters zugunsten einer stabileren, niedriger symmetrischen Form zu erwarten.

Es wurde demnach versucht, das vorliegende Diagramm pseudo-hexagonal (rhombisch basiszentriert) zu indizieren.

Tabelle 3

$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$

Film Nr. 870

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,00187 h^2 + 0,00595 k^2 + 0,01052 l^2$$

J	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
ss	10,4	0,0326	0,0333	3 1 1
s	10,8	351	343	0 2 1
ss	13,4	537	537	4 2 0
ss	13,7	561	554	1 3 0
m	14,0	585	589	(3 0 2)
m	14,5	627	632	5 1 1
sst	15,1	679	673	6 0 0
st	15,7	732	733	2 2 2
ss	17,5	904	911	6 2 0
s	20,8	1261	1260	2 2 3
ss	21,4	1331	1332	6 2 2
m	22,3	1440	1435	8 2 0
ss	22,7	1489	1484	4 2 3
ss	23,1	1539	1540	8 2 1
s	23,4	1577	1574	9 1 0
s	23,9	1641	1651	3 3 3
s	24,2	1680	1683	0 0 4
s	24,6	1733	1730	6 4 1
m	24,8	1759	1761	3 5 1
s	26,9	2047	2046	6 4 2
s	27,6	2146	2142	0 6 0
ss	28,3	2248	2247	0 6 1
ss	28,8	2321	2322	2 6 1
s	29,4	2410	2404	7 5 0
s	30,4	2561	2563	0 6 2
m	31,2	2684	2686	5 3 4
ss	32,7	2919	2929	4 0 5
ss	33,9	3111	3107	9 5 1
s	35,3	3339	3339	8 6 0
s	35,8	3422	3423	9 5 2
s-m	37,2	3655	3657	2 4 5
ss	38,2	3824	3832	7 7 0
ss	39,0	3960	3949	9 5 3
ss	40,0	4132	4136	1 5 5
ss	40,6	4235	4229	0 8 2
ss	41,9	4460	4460	6 0 6
s	42,1	4495	4491	3 3 6
ss	43,3	4703	4698	6 2 6
s	45,3	5052	5054	4 8 3
s	45,6	5105	5110	8 8 1
ss	46,6	5279	5287	5 9 0
s	47,2	5384	5383	3 1 7
s-m	48,6	5627	5632	9 5 5
s-m	49,3	5748	5742	5 5 6

Der mit einem Ausrufzeichen versehene Reflex konnte nicht rhombisch basiszentriert indiziert werden. Der ihm zugeordnete rhombische Index (3 0 2) würde ein einfaches rhombisches Gitter verlangen. Diese Linie kann aber ebensogut von den Beimischungen der Substanz stammen, denn mit den großen Gitterkonstanten kann man viele Linienlagen rhombisch indizieren.

Die errechneten Gitterkonstanten betragen:

$$a = 17,81 \text{ \AA}, b = 9,98 \text{ \AA}, c = 7,51 \text{ \AA}, a/b = 1,785, c/b = 0,752, \\ V = 1334 \text{ \AA}^3.$$

Zum Vergleich die Gitterkonstanten der pseudohexagonalen Form des Jodmimetesits $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$:

$$a = 17,88 \text{ \AA}, b = 10,44 \text{ \AA}, c = 7,53 \text{ \AA}, a/b = 1,713, c/b = 0,721, \\ V = 1406 \text{ \AA}^3.$$

Die hier gefundenen Gitterkonstanten werden wegen der relativ schlecht meßbaren Linienaufspaltung und auf Grund der analytischen Zusammensetzung der Substanz nur mit Vorbehalt mitgeteilt.

6.2 Bleiarsenat

Obwohl der Jodmimetesit $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ bereits von Merker und Wondratschek¹³⁾ aufgefunden werden konnte, schien - im Zusammenhang mit den im vorigen Kapitel gemachten Beobachtungen - die Reaktionsweise von tertiärem Bleiarsenat in einem Überschuß von Bleijodid interessant.

Es wurde also tertiäres Bleiarsenat mit Bleijodid im Gewichtsverhältnis 1:2 bei 950°C geschmolzen und das Reaktionsprodukt mit methanolischer Natriumjodidlösung extrahiert. Die Zusammensetzung dieser Substanz spricht für ein Gemisch aus Apatit und "Wagnerit":

$$\text{Pb} : \text{AsO}_4 : \text{J} = 10 : 5,44 : 3,41$$

Das Röntgendiagramm hat Apatitstruktur. Anscheinend besteht

auch bei dieser Reaktion Neigung, bei genügendem Überschuß von Bleijodid Jodwagnerit zu bilden. Diese Tatsache steht im Einklang mit den Feststellungen von Merker und Wondratschek, die besagen, daß der Einbau des Jods in das Apatitgitter beim Jodmimetesit schon erhebliche Verzerrungen hervorruft, was sich auch in der Existenz einer hexagonalen und einer rhombisch deformierten Form äußert. Es ist verständlich, daß die Bildungstendenz des $\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ bei dieser Darstellungsweise nicht so groß ist, daß er in reiner Form entsteht.

6.3 Bleivanadat

Nach dem Befund von Merker und Wondratschek ¹³⁾ sollte sich der Jodvanadinit auch bei der Umsetzung von tertiärem Bleivanadat mit einem Überschuß an Bleijodid glatt bilden. Tertiäres Bleivanadat wurde mit Bleijodid im Verhältnis 1:2 bei 950°C verschmolzen und dann mit methanolischer Natriumjodidlösung extrahiert. Das gefundene Atomverhältnis von

$$\text{Pb} : \text{VO}_4 : \text{J} = 10 : 6,04 : 1,95$$

und das Pulverdiagramm beweisen die Entstehung von $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{J}_2$.

6.4 Zusammenfassung

Der noch unbekannte Jodapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. Sein Vorliegen im Gemisch mit dem entsprechenden "Jodwagnerit" konnte mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden. Die berechneten Gitterkonstanten sollen einen ungefähren Begriff von den Abmessungen der Elementarzelle geben.

Der "Jodwagnerit" $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$ wurde rein dargestellt. Die Umsetzung von Bleiarsenat mit Bleijodid führt ebenfalls zu einem Gemisch zwischen Apatit und "Wagnerit", während die Reaktion von Bleivanadat mit Bleijodid den entsprechenden reinen Apatit liefert.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den zu erwartenden Stabilitätsverhältnissen in dieser Verbindungsreihe (s.S.32).

2.2 Untersuchungen über das tertiäre Bleiphosphat

2.21 Allgemeines über tertiäres Bleiphosphat

Die Phosphate des Bleis sind schon seit J. Berzelius ²⁴⁾ bekannt, der unter anderen auch das tertiäre Bleiphosphat beschreibt. 1821 erschien eine Arbeit von E. Mitscherlich ²⁵⁾ die sich ausführlicher mit der Darstellung der Bleiphosphate befaßt. Mitscherlich fand, daß man beim Fällern von Bleiacetat mit Natriumphosphat bei gewöhnlicher Temperatur überwiegend das sekundäre Bleiphosphat PbHPO_4 erhält. Führt man dagegen dieselbe Operation bei Siedehitze aus, so wird tertiäres Bleiphosphat gewonnen. Einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der Bleiphosphate wurde 1848 von Heintz ²⁶⁾ geliefert. Er bestätigte die Angaben von E. Mitscherlich und wies nach, daß sich bei Gegenwart von Chlorionen ein Doppelsalz von Bleiphosphat und Bleichlorid isolieren läßt. Ferner behauptete er, daß die Wahrnehmung von J. Berzelius ²⁴⁾, beim Fällern von Bleinitrat mit Natriumphosphat entstehe ein Doppelsalz aus Bleiphosphat und Bleinitrat, auf einem Irrtum beruhe. C. Gerhardt ²⁷⁾ hingegen konnte das von Berzelius gefundene Doppelsalz wieder erhalten. Gibt man Bleinitratlösung im Überschuß zu Natriumphosphatlösung, so bildet sich tertiäres Bleiphosphat. Verwendet man dagegen einen Überschuß an Bleinitrat, so fällt das Doppelsalz von Bleiphosphat und Bleinitrat aus, das sich beim Behandeln mit heißem Wasser in tertiäres Bleiphosphat verwandeln läßt. Gerhardt maß den äußeren Fällungsbedingungen zur Darstellung von Bleiphosphaten eine große Rolle bei und vermutete, daß deren Variation ganz verschieden zusammengesetzte Niederschläge liefere.

Angeregt durch eine Beobachtung von Stähler und Scharfenberg ²⁸⁾, befaßten sich Alders und Stähler ²⁹⁾ genauer mit den Entstehungsbedingungen der Bleiphosphate. Stähler und Scharfenberg hatten festgestellt, daß die Fällung von

Bleisalzen mit Natriumphosphat ein Gemisch der drei Bleiphosphate ergibt (primäres, sekundäres und tertiäres Salz), das sich erst durch längeres Kochen mit Wasser in tertiäres Bleiphosphat verwandeln läßt. Alders und Stähler ²⁹⁾ versetzten zunächst - wie Mitscherlich - Lösungen sowohl von Bleinitrat als auch von Bleiacetat mit einem Überschuß einer Lösung von sekundärem Natriumphosphat. Die resultierenden Niederschläge enthielten in jedem Falle "okkludiertes" Natrium, das sich auch nicht durch mehrstündiges Kochen der Produkte in Wasser entfernen ließ. Daraufhin verwendeten Alders und Stähler, in Umkehrung dieser Methode, einen Überschuß an Bleisalz als Fällungsmittel. Sie wollten bei der Durchführung dieser Operation bei Raumtemperatur sekundäres Bleiphosphat erhalten haben, während bei Fällung in der Hitze tertiäres Bleiphosphat gewonnen wurde. Das kalt gefällte sekundäre Bleiphosphat läßt sich nach Alders und Stähler durch 5-6stündiges Kochen mit Wasser in tertiäres Bleiphosphat verwandeln.

A. de Schulten ³⁰⁾ beschreibt allerdings eine Darstellungsmethode für sekundäres Bleiphosphat, bei der man, auf Grund der Ergebnisse von Alders und Stähler, mit Natrium verunreinigte Produkte erwarten sollte. Nach de Schulten wird eine verdünnte Bleinitratlösung in der Hitze tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von sekundärem Natriumphosphat versetzt. Diese Methode wurde auch in dieser Arbeit mehrfach zur Darstellung von reinem, kristallinen Bleihydrogenphosphat angewendet. Sie bringt ausgezeichnete Ergebnisse und ist den anderen in der Literatur verzeichneten Darstellungsweisen für Bleihydrogenphosphat vorzuziehen.

L.T. Fairhall ³¹⁾ berichtet über seine Untersuchungen der Beständigkeit von Bleiphosphaten in saurer Lösung. Er konnte feststellen, daß tertiäres Bleiphosphat bei Anwesenheit geringster Mengen Säure nicht existieren kann. Tertiäres Bleiphosphat hat Fairhall durch Umsetzung von sekundärem Natriumphosphat und einem Bleisalz bei Raumtem-

peratur dargestellt, also genau unter den Bedingungen, die Alders und Stähler zur Präparierung des sekundären Bleiphosphats verwenden.

Um die Verwirrung noch zu vergrößern, beschreiben dagegen E. Cattelain und P. Chabbier ³²⁾ wieder die Darstellung von "reinem tertiären Bleiphosphat" nach Alders und Stähler ²⁹⁾.

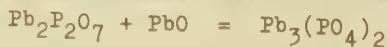
Einen ganz anderen Weg zur Gewinnung von tertiärem Bleiphosphat schlug K. Haushofer ³³⁾ ein. Er konnte aus dem zur Apatitgruppe gehörenden Mineral Pyromorphit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ durch "längeres Schmelzen" Bleichlorid abspalten und auf diese Weise tertiäres Bleiphosphat bekommen.

Noch bevor durch M. Mehmel ³⁴⁾ im Zusammenhang mit der Strukturbestimmung des Apatits der apatitanaloge Aufbau des Pyromorphits röntgenographisch erkannt wurde, beschäftigten sich F. Zambonini und A. Ferrari ³⁵⁾ mit der röntgenographischen Untersuchung des Pyromorphits und des tertiären Bleiphosphats. Sie versuchten den hexagonal, im Apatitgitter kristallisierenden Pyromorphit in enge kristallographische Beziehung zum tertiären Bleiphosphat zu bringen. Leider geben die Verfasser nicht an, auf welche Weise das röntgenographisch untersuchte Bleiphosphat dargestellt wurde. Es wird nur gesagt, daß die verwendeten Bleiphosphatkristalle früher von F. Zambonini ³⁶⁾ präpariert wurden. Aber diese Arbeit von Zambonini gibt keine Auskunft über die Darstellungsweise des verwendeten tertiären Bleiphosphats. Es wird dort nur erwähnt, daß gut ausgebildete Bleiphosphatkristalle durch langsames Erkalten des geschmolzenen Salzes gewonnen werden und daß diese in hexagonalen Prismen kristallisieren. Zambonini und Ferrari ³⁵⁾ haben auf Grund ihrer röntgenographischen Untersuchung festgestellt, daß ihr "tertiäres Bleiphosphat" und Pyromorphit in engster struktureller Beziehung stehen, sie kristallisieren beide hexagonal und haben sehr ähnliche Gitterkonstanten:

"Tertiäres Bleiphosphat": $a = 9,66 \text{ \AA}$, $c = 7,12 \text{ \AA}$
Pyromorphit : $a = 10,03 \text{ \AA}$, $c = 7,34 \text{ \AA}$

Die genaue Übereinstimmung der von Zambonini und Ferrari 35) veröffentlichten Röntgendiagramme des Pyromorphits und ihres "tertiären Bleiphosphats" regten R. Klement³⁷⁾ zu der Vermutung an, daß dieses "tertiäre Bleiphosphat" mit dem noch unbekannten Bleihydroxylapatit identisch sei. Diesen Bleihydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ konnte Klement durch Hydrolyse von sekundärem Bleiphosphat mit n/100 Natronlauge bei 40°C im Schüttelthermostaten erhalten. Nach 7 Tagen hatte sich reiner Bleihydroxylapatit gebildet. Bei Verwendung von Phosphatpufferlösung vom pH 6 anstelle von n/100 Natronlauge entsteht mehr oder weniger verunreinigter Bleihydroxylapatit. Die röntgenographische Untersuchung dieser beiden Substanzen zeigte die erwartete große Übereinstimmung mit der Struktur des Pyromorphits. Dagegen gab das von Klement auf verschiedenen Wegen gewonnene tertiäre Bleiphosphat ein völlig anderes Röntgendiagramm als der Bleihydroxylapatit beziehungsweise der Pyromorphit.

Durch Acetatpufferlösung vom pH 4,6 wird sekundäres Bleiphosphat im Schüttelthermostaten bei 40°C im Verlauf von 4 Wochen in reines tertiäres Bleiphosphat übergeführt, das in Form sehr kleiner Täfelchen des monoklinen Systems kristallisiert. Dieselbe Umsetzung erfolgt innerhalb eines Tages, wenn sie auf dem siedenden Wasserbad bei 95°C durchgeführt wird. Ebenso erhält man reines, monoklin kristallisierendes, tertiäres Bleiphosphat, wenn man sekundäres Bleiphosphat bei 95°C mit Wasser umsetzt und das Wasser täglich erneuert. Nach etwa 5 Wochen ist das eingebrachte sekundäre Bleiphosphat vollständig in das tertiäre Salz verwandelt. Die gleiche Röntgenstruktur wie diese Umsetzungsprodukte zeigt tertiäres Bleiphosphat, das Klement durch Zusammensintern eines Gemisches von je einem Mol Bleidiphosphat und Bleioxyd bei 800°C herstellen konnte:



Wurden 3 Mol des so erhaltenen tertiären Bleiphosphats mit einem weiteren Mol Bleioxyd im mit Wasserdampf beladenen Luftstrom auf 950°C erhitzt, so zeigte das Röntgendiagramm dieses Umsetzungsproduktes wieder das typische Interferenzsystem der Apatite. Es hatte sich also wieder Bleihydroxylapatit gebildet.

Eine rhombische Form des tertiären Bleiphosphats konnte Klement durch Umsetzung von sekundärem Bleiphosphat mit Wasser bei 40°C im Schüttelthermostaten auffinden. Das Wasser wurde alle 3 oder 4 Tage erneuert und nach etwa 20 Wochen lag praktisch reines, tertiäres Bleiphosphat vor. Klement überprüfte auch die Angaben von Alders und Stähler²⁹⁾ und konnte analytisch und röntgenographisch nachweisen, daß nach dieser Methode hauptsächlich Bleihydroxylapatit ausgefällt wird.

Klement folgerte auf Grund seiner Befunde, daß Zambonini und Ferrari³⁵⁾ bei ihren Untersuchungen anstelle des vermeintlichen tertiären Bleiphosphats den Bleihydroxylapatit benützten und deshalb ihre Aussagen bezüglich der hexagonalen Struktur des tertiären Bleiphosphats irrtümlich seien.

In einer neuen Arbeit vom Jahre 1940 bestritt jedoch Ferrari³⁸⁾ heftig diese Behauptung. Er bestand erneut auf der engen strukturellen Analogie zwischen tertiärem Bleiphosphat $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ und Pyromorphit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ und führte folgende Begründungen an. Zunächst räumt er ein, daß die in der vorhergegangenen Arbeit³⁵⁾ röntgenographisch geprüften Kristalle des "tertiären Bleiphosphats" nicht analytisch untersucht worden waren.

Er präparierte deshalb Kristalle des tertiären Bleiphosphats nach einer Vorschrift von Roehl³⁹⁾, die sich nur unwesentlich von dem Darstellungsverfahren nach Alders und Stähler²⁹⁾ unterscheidet.

Roehl ließ durch eine Zellophanmembran eine 1-prozentige Lösung von sekundärem Natriumphosphat in eine schwach essig-

saure 0,2-prozentige Bleiacetatlösung diffundieren. Der nach Roehl sich sofort bildende amorphe Niederschlag von tertiärem Bleiphosphat wird innerhalb einer Minute kristallin. Auf diese Weise gewann Ferrari dünne, leuchtende Nadeln von einigen Millimetern Länge. Die von Ferrari angegebenen Analysen dieser Kristalle zeigen, daß auf diese Weise zwar kein reines tertiäres Bleiphosphat, aber auch kein Bleihydroxylapatit entstand.

Bei der röntgenographischen Prüfung dieser Substanz konnte Ferrari völlige Übereinstimmung mit dem früher gemeinsam mit Zambonini ³⁵⁾ ³⁶⁾ untersuchten "tertiärem Bleiphosphat" feststellen. Er behauptet deshalb, mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, daß die Struktur des tertiären Bleiphosphats hexagonal und deshalb auch im Pyromorphit die kristalline Struktur vorzugsweise von tertiärem Bleiphosphat bestimmt sei. Das Bleichlorid spiele eine untergeordnete Rolle, die darin bestehe, leere Stellen im Gitter des tertiären Bleiphosphats zu besetzen.

Eine neuere Arbeit, die das Problem des tertiären Bleiphosphats angeht, stammt von Paetsch und Dietzel ⁴⁰⁾. Im Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über das System $PbO - SiO_2 - P_2O_5$ behandeln die Autoren auch das Zweistoffsystem $PbO - P_2O_5$ und speziell das tertiäre Bleiphosphat.

Durch langsames Abkühlen einer Schmelze der Zusammensetzung $3PbO - P_2O_5$ erhielten sie glimmerartige, nach der Basis gut spaltbare Kristalle mit starkem, diamantartigen Glanz. Bei Zimmertemperatur zeigen diese Kristalle eine sehr enge Zwillinglamellierung. Die von Paetsch und Dietzel bei $171^{\circ}C$ festgestellte Hochtemperaturmodifikation kam allerdings röntgenographisch nicht sehr genau zum Ausdruck. Unter dem Erhitzungsmikroskop wiesen diese Kristalle eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Doppelbrechung auf, bis sie bei $171^{\circ}C$ in die optisch isotrope Hochtemperaturform umklappten. Diese Modifikationsänderung ließ sich in jeder Richtung wiederholen.

Die Verfasser vergleichen die für das tertiäre Bleiphosphat bis dahin in der Literatur gegebene Beschreibung mit den von ihnen gefundenen Eigenschaften und kommen auf Grund der deutlichen Unterschiede zu dem Schluß, daß in den meisten behandelten Fällen Bleihydroxylapatit und nicht tertiäres Bleiphosphat untersucht wurde. Paetsch und Dietzel haben aber die Angaben von Klement mißverstanden, da sie anführen, Klement habe aus einer wäßrigen Lösung von Bleihydrogenphosphat und Natronlauge tertiäres Bleiphosphat gewonnen. In Wirklichkeit hat Klement nach diesem Verfahren Bleihydroxylapatit bereitet. Tertiäres Bleiphosphat wurde aus Bleihydrogenphosphat und Wasser entweder bei 95°C (monoklin) oder bei 40°C (rhombisch) dargestellt.

Es sollte nun Aufgabe dieser Arbeit sein, die große Zahl sich teilweise widersprechender Veröffentlichungen auf dem Gebiet des tertiären Bleiphosphats zu sichten und einen klärenden Beitrag zu liefern. Es sollte vor allem durch Überprüfung der Angaben von Klement ³⁷⁾ und der entgegengesetzten Ergebnisse von Ferrari ³⁸⁾ das Problem der kristallinen Struktur des tertiären Bleiphosphats entschieden werden. Weiterhin wurde die Zusammensetzung des technischen Bleiphosphats genauer untersucht.

2.22 Untersuchung von handelsüblichem Bleiphosphat

Da das "tertiäre Bleiphosphat" des Handels, wie schon Klement ³⁷⁾ festgestellt hatte, ein Röntgendiagramm mit dem typischen Interferenzsystem der Apatite liefert, war es im Zusammenhang mit dieser Arbeit von Bedeutung, die technisch gewonnenen Produkte genauer zu untersuchen. Es wurde "tertiäres Bleiphosphat" der Firma Riedel-de Haen AG., Seelze-Hannover und ein anderes technisches Bleiphosphat auf analytischem, röntgenographischem und papierchromatographischem Wege geprüft.

Bei der qualitativen analytischen Untersuchung dieser technischen Bleiphosphate wurde neben Blei und Phosphat ein

geringer Gehalt an Natrium gefunden. Als durchschnittliche Atomverhältnisse aus mehreren Bestimmungen wurden erhalten:

$\text{Pb} : \text{Na} : \text{PO}_4 = 4 : 0,92 : 2,84$ (Riedel-de Haen)

$\text{Pb} : \text{Na} : \text{PO}_4 = 4 : 0,72 : 2,97$ (anderes technisches Produkt)

Sie entsprechen annähernd dem Atomverhältnis des halogenfreien Natrium-Bleiapatits $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$, der von Wondratschek und Merker aufgefunden wurde¹²⁾. Diese Autoren hatten schon die Vermutung geäußert, daß im "tertiären Bleiphosphat" des Handels ein Gemisch aus gleichen Teilen $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ und Bleihydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ vorliege, etwa nach der Formel: $\text{Pb}_{4,5}\text{Na}_{0,5}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,5}$.

Ein Vergleich der für die technischen Bleiphosphate gefundenen und der für die verschiedenen in Frage kommenden Verbindungen berechneten Prozentzahlen kann die tatsächliche Zusammensetzung der technischen Produkte veranschaulichen.

Tabelle 4

	% Pb	% PO_4	% Na	% OH
Riedel-de Haen gef.:	72,60	23,62	1,85	1,93(Rest)
Ein anderes techn. Produkt gef.:	72,49	24,68	1,45	1,38(Rest)
$\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ ber.:	72,91	25,07	2,02	-
$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ber.:	77,43	21,30	-	1,27
$\text{Pb}_{4,5}\text{Na}_{0,5}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0,5}$ ber.:	75,36	23,03	0,93	0,68
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ber.:	76,59	23,41	-	-

Für das technische Bleiphosphat von Riedel-de Haen wurde bei 850°C noch ein Glühverlust von 2,29% ermittelt, so daß insgesamt 100,36% gefunden werden. Der Glühverlust für das andere technische Produkt beträgt bei 850°C 1,35%. Gesamtsumme: 99,97%.

An Hand der für Blei und Natrium erhaltenen Werte läßt sich vermuten, daß nahezu reines $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ vorliegt. Dagegen spricht aber vor allem beim Bleiphosphat der Fa. Riedel-de

Haen der zu niedrige Phosphatgehalt, der auf die Beimischung von Hydroxylapatit schließen läßt. Der Phosphatgehalt des anderen technischen Produktes vermittelt den Eindruck, daß hier $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ den Hauptbestandteil bildet. (Von den Herstellern wird ein PO_4 -Gehalt von 24,75% (18,5% P_2O_5) angegeben). Unter Berücksichtigung der gefundenen Glühverluste von 2,29% bzw. 1,35% kann man annehmen, daß in der Hauptsache $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ unter Beimischung von Bleihydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ das technische Bleiphosphat bildet. Die Substanzen wurden noch mittels Papierchromatographie auf etwaige Beimischung von Diphosphat oder Polyphosphat untersucht. Es konnte jedoch keines dieser höhermolekularen Phosphate nachgewiesen werden. Das technische Bleiphosphat enthält nur Monophosphat.

Da auf analytischem Wege eine endgültige Klärung dieses Problems nicht zu erwarten war, wurde versucht, das technische Bleiphosphat röntgenographisch näher zu identifizieren. Wie schon erwähnt, zeigt das Röntgendiagramm des technischen Bleiphosphats eine Interferenzenanordnung wie sie für das Apatitgitter typisch ist. Auch Aufnahmen von technischem Bleiphosphat, das nacheinander bei 300°C, 600°C und 900°C je 2 Stunden erhitzt wurde, weisen dieselbe Linienanordnung auf.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Pulverdiagramme nach dem asymmetrischen Verfahren ²²⁾ aufgenommen. Leider konnten diese Aufnahmen nicht vermessen werden, da die Interferenzen beiderseits der Austrittsöffnung des Röntgenstrahls sehr undeutlich waren und somit der zur Korrektur der $\sqrt{2}$ -Werte notwendige wahre Filmumfang nicht bestimmbar war. Auch ein mehrstündiges Tempern der Substanzen bei 900°C brachte keine Besserung. Schließlich wurde Bleinitrat als Eichsubstanz den Präparaten im Molverhältnis 1:1 beigegeben. Daraufhin konnten die Filme vermessen und hexagonal indiziert werden.

Tabelle 5

"Pb₃(PO₄)₂" - Riedel-de Haen Film Nr. 920

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,00838(h^2 + hk + k^2) + 0,0115 l^2$$

I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
ss	10,6	0,0338	0,0335	2 0 0
s	11,0	364	366	1 1 1
ss	12,4	461	460	0 0 2
s	13,5	545	544	1 0 2
sst	15,4	705	702	2 1 1
s	15,9	751	754	3 0 0
ss	18,8	1039	1035	0 0 3
ss	19,6	1125	1121	2 2 1
ss	21,0	1284	1286	1 1 3
ss	21,5	1343	1341	4 0 0
s	22,4	1452	1456	4 0 1
s	23,7	1616	1622	2 1 3
s	24,4	1707	1707	3 2 1
ss	24,8	1759	1760	4 1 0
s	25,0	1786	1789	3 0 3
ss	30,4	2561	2555	5 0 2
s	31,3	2699	2713	5 1 1
ss	36,6	3555	3561	4 3 2
ss	37,1	3639	3633	5 1 3
ss	39,0	3960	3964	3 1 5
ss	42,4	4547	4566 !	5 3 2
ss	43,4	4721	4727	2 1 6
ss	46,7	5297	5279 !	6 3 0
ss	49,3	5748	5730 !	7 2 1
ss	52,6	6311	6314	6 3 3
ss	57,3	7081	7080	7 3 2
ss	64,4	8119	8125	5 5 4
ss	67,3	8498	8498	6 2 6
s	78,0	9561	9566	1 1 9
ss	78,8	9616	9623	3 3 8
ss	79,5	9662	9666	9 2 3

Berechnete Gitterkonstanten: a = 9,71 Å, c = 7,18 Å,
c/a = 0,739.

Die errechneten Gitterkonstanten stimmen vollkommen mit den von L. Merker und H. Wondratschek ¹²⁾ für die Verbindung $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ angegebenen Abmessungen der Elementarzelle überein. Die gemessenen Interferenzen lassen sich bis auf wenige Ausnahmen in befriedigender Weise indizieren. Die drei gefundenen $h\ k\ l$ -Werte, die mit den berechneten nicht so gut übereinstimmen (diese Werte sind in der Tabelle mit einem Ausrufzeichen versehen), können mit der Beimengung von Bleihydroxylapatit in Verbindung gebracht werden. Daß sich diese, vor allem auf Grund der Analysenergebnisse annehmbare, Anwesenheit von Hydroxylapatit bei der röntgenographischen Untersuchung nicht stärker bemerkbar macht, ist wegen der sehr ähnlichen Zellabmessungen der Verbindungen $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ leicht verständlich:

$$\underline{\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3}^{12)} : a = 9,71 \text{ \AA}, c = 7,18 \text{ \AA}, c/a = 0,739$$

$$\underline{\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}^{37)} : a = 9,90 \text{ \AA}, c = 7,29 \text{ \AA}, c/a = 0,736$$

Es wäre natürlich denkbar, daß Bleihydroxylapatit als solcher in diesem technischen Bleiphosphat überhaupt nicht vorliegt, sondern nur durch Einbau von Hydroxylionen in das Gitter des $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ und dadurch bedingte Fehlstellen die Analysenergebnisse zugunsten des Bleihydroxylapatits verfälscht werden. Wahrscheinlich liegt ein Mischkristall aus Natrium- und Hydroxylapatit vor.

Auch von dem anderen technischen Bleiphosphat sind die Gitterkonstanten aus einer asymmetrischen Aufnahme mit Bleinitrat als Eichsubstanz errechnet worden (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

Ein anderes technisches Bleiphosphat

Film Nr. 916

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,00838(h^2 + hk + k^2) + 0,0115 l^2$$

I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
ss	10,6	0,0338	0,0335	2 0 0
s	11,0	364	366	1 1 1
ss	12,4	461	460	0 0 2
s	13,5	545	544	1 0 2
sst	15,4	705	702	2 1 1
s	15,9	751	754	3 0 0
ss	21,0	1284	1286	1 1 3
ss	21,5	1343	1341	4 0 0
s	22,5	1464	1466	2 2 2
s-m	23,7	1616	1622	2 1 3
s	24,4	1707	1707	3 2 1
s	25,1	1799	1801	4 0 2
ss	29,5	2425	2427	2 1 4
ss	30,6	2591	2594	3 0 4
s	31,4	2715	2713	5 1 1
ss	36,6	3555	3561	4 3 2
ss	39,0	3960	3964	3 1 5
ss	45,3	5052	5057	4 4 3
ss	49,2	5730	5732	3 2 6
m	55,1	6726	6724	3 1 7
s	58,2	7223	7227	3 2 7
ss	58,8	7316	7320	5 5 3
ss	63,4	7995	7987	5 4 5
ss	64,3	8119	8114	3 0 8
ss	73,9	9231	9238	6 1 7
ss	74,2	9259	9252	5 4 6
s	77,2	9509	9510	6 6 2

Berechnete Gitterkonstanten: $a = 9,71 \text{ \AA}$, $c = 7,18 \text{ \AA}$,
 $c/a = 0,739$

Wie aus der Auswertungstabelle ersichtlich ist, befinden sich die gefundenen und errechneten $\sin^2 \vartheta/2$ -Werte in recht guter Übereinstimmung. Es können hier, im Gegensatz zur Indizierung des Bleiphosphats von Riedel-de Haen, alle Interferenzen befriedigend eingeordnet werden. Dieser Befund steht im Einklang mit dem analytischen Ergebnis.

Dieses technische Bleiphosphat ist also ebenfalls keine stöchiometrisch genau zusammengesetzte Verbindung. Der Hauptbestandteil $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ dürfte wohl mit geringen Mengen Bleihydroxylapatit vermischt sein.

2.23 Darstellung und Untersuchung des "tertiären Bleiphosphats" nach Roehl

Nach den Arbeiten von Ferrari ³⁸⁾ entsteht kristallines tertiäres Bleiphosphat von hexagonaler Struktur gemäß einer Vorschrift von Roehl ³⁹⁾: "Über die Öffnung eines Glasrohres wird eine Cellophanmembran gebunden und das Rohr dann mit einer 1-prozentigen Natriumhydrogenphosphatlösung gefüllt. Diese Vorrichtung wird in eine schwach angesäuerte 0,2-prozentige Lösung von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gebracht. Es bildet sich sofort ein amorpher Niederschlag von tertiärem Bleiphosphat an der unteren Seite der Membran. Innerhalb einer Minute wird dieser Niederschlag kristallin und fällt zu Boden".

Roehl hat nach dieser Methode einige Kristalle erhalten, die etwa 2 mm lang waren.

Es wurden im einzelnen nach den Angaben von Roehl unter Verwendung verschiedenster Membranen folgende Versuche ausgeführt:

1. Membran : ® Cellophan-Dialysier-Schlauch (Kalle u. Co. AG Wiesbaden-Biebrich).

Lösungen: nach Vorschrift

Ergebnis: Der mit Natriumhydrogenphosphatlösung gefüllte Schlauch wurde in die Bleiacetatlösung gehängt. Es bildet sich zwar sofort ein Niederschlag, der aber trotz längerer Versuchsdauer nur mikrokristallin bleibt.

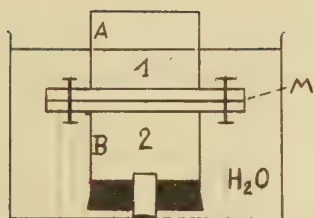
2. Membran : ® Cellophan-Dialysier-Schlauch

Lösungen: aufs doppelte verdünnt

Ergebnis: mikrokristalliner Niederschlag

3. Membran : ® Cellophan-Dialysier-Schlauch
Lösungen: nach Vorschrift
Ergebnis: Ein Stück des Dialysierschlauches wurde über ein weites Glasrohr gebunden, das mit Natriumhydrogenphosphatlösung gefüllt war. Es wurde keine Besserung des Ergebnisses erzielt.
4. Membran : Plastikhülse einer Zigarettenpackung
Lösungen: nach Vorschrift
Ergebnis: Unter dem Mikroskop sind kleine, feine Nadeln erkennbar. Versuche mit verdünnten oder konzentrierteren Lösungen brachten dasselbe Resultat.
5. Membran : Einmachhaut
Lösungen: nach Vorschrift
Ergebnis: Unter dem Mikroskop kleine und einige große Nadeln.
6. Membran : Membranfilter 10 (feinst) der "Membranfiltergesellschaft m.b.H. - Göttingen"
Lösungen: nach Vorschrift
Ergebnis: Die Niederschlagsbildung erfolgt zu rasch, es werden überhaupt keine Kristalle erhalten.
7. Membran : Ultrafeinfilter der "Membranfiltergesellschaft m.b.H. - Göttingen"
Lösungen: nach Vorschrift
Ergebnis: winzige Nadeln
8. Membran: Schweinsblase
Lösungen: nach Vorschrift
Ergebnis: winzige Nadeln (Die Verwendung von verdünnten oder konzentrierteren Lösungen bringt keine Änderung).

Für die Versuche 9 bis 12 wurde anstatt des von Roehl verwendeten Glasrohres folgende Dialysiervorrichtung benutzt.



Die Membrane M wurde zwischen den mit Planschliffen versehenen weiten Glasrohren A und B festgeschraubt. Die Bleiacetatlösung (2) wird durch einen Gummistöpsel, der zum Druckausgleich durchbohrt und mit einem kurzen

Glasrohr versehen ist, vom umgebenden Wasser abgeschlossen.

Die Flüssigkeitsspiegel der Natriumhydrogenphosphatlösung (1) und des Wassers werden auf dem gleichen Niveau gehalten.

9. Membran : Schweinsblase

Lösungen: nach Vorschrift

Ergebnis: kleine, feine Nadeln

10. Membran : 2 übereinandergelegte UltrafeinfILTER

Lösungen: nach Vorschrift

Ergebnis: teilweise große, dünne Nadeln

11. Membran : Plastikhülse einer Pralinenpackung

Lösungen: nach Vorschrift

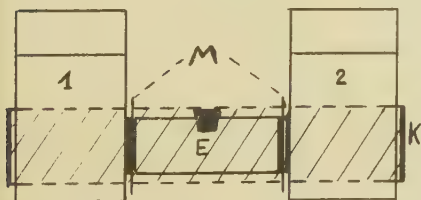
Ergebnis: kleine Nadeln

12. Membran : Membranfilter 10

Lösungen: halbverdünnt

Ergebnis: Niederschlag bleibt amorph

Da auch diese Versuchsanordnung keine befriedigende Resultate brachte, wurde versucht, die Blei- und Phosphationen durch Zwischenschaltung eines neutralen Elektrolyten möglichst langsam aneinander heranzuführen. Hierzu dient das folgende Gerät.



1 und 2 sind wieder die Dialysierlösungen. Als Elektrolyt E wurde 4-prozentige Kaliumnitratlösung benutzt. Die Dialyselösungen befinden sich in viereckigen, 15 cm hohen Kammern

aus PVC, die an der Innenseite eine kreisförmige Öffnung von 3 cm Durchmesser haben. An diesen Stellen werden zwischen

Gummiringen die Membranen M und dann das 3 cm lange Elektrolytgefäß aus Polystyrol angebracht. Eine um die ganze Apparatur gelegte Klammer K hält die einzelnen Teile zusammen.

13. Membran : Ultrafeinfilter

Lösungen: nach Vorschrift

Ergebnis: im Verlauf von 2 Tagen bildet sich sowohl in der Elektrolytlösung als auch im Gefäß mit der Bleiacetatlösung (2) ein schwacher Niederschlag von feinen, kleinen Nadeln. Die Änderung der Lösungskonzentrationen bewirkt keine Besserung der Ergebnisse.

14. Membran: (R) Cellophan-Dialysier-Schlauch

Lösungen: nach Vorschrift

Ergebnis: nach 24 Stunden befindet sich im Gefäß mit der Bleiacetatlösung ein geringer Niederschlag, der zum Teil aus schönen langen Nadeln besteht.

In weiteren Versuchen wurde die Bleiacetatlösung durch Bleinitratlösung ersetzt, ohne aber eine bessere Kristallbildung zu erzielen.

Diese zahlreichen, unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten Versuche zeigen, daß nach dem Roehlschen Verfahren keineswegs so glatt und schnell große Kristalle von "tertiärem Bleiphosphat" erhalten werden, wie man nach der Beschreibung des Autors annehmen müßte. Nadeln von 2 mm Länge wurden überhaupt nicht beobachtet. Die besten Ergebnisse brachten noch die Versuche 5, 10 und 14.

Die von diesen Produkten aufgenommenen Pulverdiagramme nach Debye-Scherrer haben, ganz entsprechend den bei den technischen Bleiphosphaten vorgefundenen Verhältnissen, die charakteristischen Linienanordnungen der Apatite. Es läßt sich gegenüber den technischen Bleiphosphaten eine geringfügige Verschiebung der Interferenzen zugunsten größerer Gitterkonstanten ablesen. Diese Tatsache spricht dafür, daß dieses Roehlsche "tertiäre Bleiphosphat" in der Hauptsache aus Bleihydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ besteht, wie schon Klement ³⁷⁾

festgestellt hat. Sicherlich bildet sich bei diesen Entstehungsbedingungen kein reiner Bleihydroxylapatit. Man kann erwarten, daß auch der halogenfreie Apatit $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ im Gemisch vorliegt. Ebenso ist es wahrscheinlich, daß Ionen aus den Lösungen in das Apatitgitter eingebaut werden. Es sei nur an das analoge Verhalten des Calciumhydroxylapatits erinnert.

Der analytisch ermittelte Phosphatgehalt der Produkte der Versuche 10 und 14 unterstützt diese angestellten Vermutungen über die Zusammensetzung des "Roehlschen" Bleiphosphates:

Versuch 10 : 22,14 % PO_4 Versuch 14: 22,87 % PO_4

Wegen der geringen Ausbeuten konnte keine Vollanalyse der Substanzen durchgeführt werden. (vgl. Tabelle 4, S. 42).

Es wird auch verständlich, daß Roehl ³⁹⁾ und auch Ferrari ³⁸⁾ dieses Dialyseprodukt für tertiäres Bleiphosphat hielten, denn Mischkristallisate zwischen den oben angeführten Bestandteilen sind sehr wohl in der Lage, analytisch tertiäres Bleiphosphat vorzutäuschen. Eine Beobachtung, die Ferrari ³⁸⁾ bei der Präparierung des "tertiären Bleiphosphats" nach Roehl gemacht hat, spricht ebenfalls für die Bildung von Mischkristallisaten wechselnder Zusammensetzung. Ferrari erwähnt, daß je nach der Acidität der angesäuerten Bleiacetatlösung die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wechselt und zwar wird je nach zugegebener Säuremenge mehr oder weniger Phosphat gefunden, als der berechneten Menge im tertiären Bleiphosphat entspricht. Ferrari suchte diesen Befund mit "der Einführung verschiedener Moleküle ohne eine wahre chemische Bindung in das hexagonale Grundgitter des Orthophosphats" zu erklären.

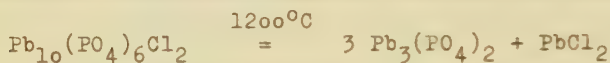
2.24 Die Darstellung von tertiärem Bleiphosphat durch Schmelzen von Pyromorphit nach Haushofer

Haushofer ³³⁾ erhielt durch "längeres Schmelzen" von Pyromorphit ein fast chlorfreies Produkt mit der Zusammensetzung

des tertiären Bleiphosphats. Durch Abspaltung von Bleichlorid bildete sich eine monokline lamellare Form des tertiären Bleiphosphats.

Dieser Versuch von Haushofer wurde mit natürlich vorkommenden Pyromorphit (Ems) nachgearbeitet.

Pyromorphit wurde bei 1200°C 2 Stunden lang geschmolzen. Der Glühverlust von 0,252 g bei einem Ansatz von 2,237 g Pyromorphit entspricht ungefähr der aus der Gleichung:



errechneten Gewichtsabnahme von 0,229 g. Das resultierende Schmelzprodukt ist völlig chloridfrei.

Das Debye-Scherrer-Diagramm hat eine ganz andere Linienanordnung als die Aufnahme vom technischen Bleiphosphat oder vom Bleiphosphat nach Roehl. Dagegen herrscht völlige Übereinstimmung mit dem Diagramm von tertiärem Bleiphosphat, das durch Zusammenschmelzen von Bleihydrogenphosphat und Bleioxyd dargestellt wurde ($2 \text{PbHPO}_4 + \text{PbO} = \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$). Von einer Analyse des Schmelzproduktes wurde abgesehen.

2.25 Darstellung und Untersuchung des tertiären Bleiphosphats nach Klement

2.251 Durch Hydrolyse von Bleihydrogenphosphat mit Acetatpufferlösung

Bei seinen Versuchen zur Darstellung von Bleihydroxylapatit erhielt Klement ³⁷⁾ durch Schütteln von Bleihydrogenphosphat in Acetatpufferlösung von der Säurestufe $\text{pH} = 4,6$ tertiäres Bleiphosphat. Wird diese Umsetzung bei Wasserbadtemperatur durchgeführt, so verläuft sie bereits in einem Tag vollständig. Bei einer Temperatur von 40°C geht Bleihydrogenphosphat im Verlauf von etwa 4 Wochen in tertiäres Bleiphosphat über. In beiden Fällen wird das Bleiphosphat in Form kleiner Täfelchen des monoklinen Systems erhalten. Wegen der Behauptung

von Ferrari ³⁸⁾, tertiäres Bleiphosphat sei von hexagonaler Struktur, wurden diese Versuche nach Klement wiederholt.

In zwei Ansätzen wurden je 15 g Bleihydrogenphosphat in 450 ml Acetatpufferlösung vom pH 4,6 unter starkem Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach 12-stündiger Versuchsdauer wurde je eine Probe entnommen und analysiert. Dabei wurden folgende Atomverhältnisse gefunden:

Produkt 1 : Pb : PO₄ = 1 : 0,892

Produkt 2 : Pb : PO₄ = 1 : 0,879

Da sich augenscheinlich erst ein Teil des Bleihydrogenphosphates umgesetzt hatte, wurde die Reaktion weitere 12 Stunden fortgeführt. Die neuerliche Analyse brachte dann das Atomverhältnis des tertiären Bleiphosphats:

Produkt 1 : Pb : PO₄ = 1 : 0,664

Produkt 2 : Pb : PO₄ = 1 : 0,660

Das bei der röntgenographischen Untersuchung gefundene Diagramm stimmt vollkommen überein mit der Pulveraufnahme von Bleiphosphat, das durch Schmelzen von Bleioxyd und Bleihydrogenphosphat bzw. Bleidiphosphat hergestellt wurde. Die gleiche Interferenzenanordnung zeigt auch das Röntgendiagramm von Bleiphosphat, das durch Erhitzen von Pyromorphit gewonnen wurde.

Die Hydrolyse von Bleihydrogenphosphat mit Acetatpuffer vom pH 4,6 bei 40°C im Schüttelthermostaten wurde ebenfalls durchgeführt, weil hierbei eine bessere Kristallbildung stattfindet. Es entstehen kleine Täfelchen. Die aus den Schmelzen der Zusammensetzung Pb₃(PO₄)₂ gewonnenen Kristalle zeigen ebenfalls einen plattigen Habitus.

2.252 Durch Hydrolyse von Bleihydrogenphosphat mit Wasser

Durch Behandeln mit täglich erneuertem Wasser bei 95°C (auf dem siedenden Wasserbad) konnte Klement ³⁷⁾ sekundäres Bleiphosphat innerhalb von 5 Wochen ebenfalls in die bereits

beschriebene monokline Form des tertiären Bleiphosphats überführen. Wurde diese Operation bei 40°C im Schüttelthermostaten durchgeführt, wobei das Umsetzungsprodukt jeweils nach 3 oder 4 Tagen abgeschlämmt und mit frischem Wasser versetzt wurde, so bildete sich im Verlauf von 20 Wochen eine rhombische Form des tertiären Bleiphosphats.

Der letztere Versuch von Klement wurde in der Absicht, vielleicht eine röntgenographische Strukturbestimmung dieses rhombischen Bleiphosphats ausführen zu können, wiederholt.

Im 1. Ansatz wurden 10 g Bleihydrogenphosphat mit 300 ml Wasser bei 40°C umgesetzt. Nach 10 Wochen wurde eine Probe entnommen und analysiert:

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,787$$

Das gefundene Atomverhältnis zeigt, daß die Umsetzung etwa zur Hälfte erfolgt war. Nach weiteren 10 Wochen war die Reaktion beendet:

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,658$$

Im 2. Ansatz wurden 15 g sekundäres Bleiphosphat mit 450 ml Wasser hydrolysiert. Nach 13 beziehungsweise 20 Wochen Versuchsdauer hatte das Präparat folgende Zusammensetzung:

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,737 \quad (13 \text{ Wochen})$$

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,661 \quad (20 \text{ Wochen})$$

Der berechnete Wert für das Verhältnis $\text{Pb} : \text{PO}_4$ im tertiären Bleiphosphat beträgt $1 : 0,666$.

Das so gewonnene tertiäre Bleiphosphat fällt in kleinen, stäbchenförmigen vierseitigen Kristallen mit abgeschrägten Enden an.

Das Röntgendiagramm dieser Produkte ist ein völlig anderes als das der monoklinen Präparate. Auch mit der Apatitstruktur des technischen Bleiphosphats beziehungsweise des Roehlschen Bleiphosphates besteht keine Ähnlichkeit.

Da die erhaltenen Kristalle dieses tertiären Bleiphosphats leider für eine Drehkristallaufnahme zu klein waren, mußte versucht werden, auf Grund einer Pulveraufnahme nach dem asymmetrischen Verfahren die Indizierung vorzunehmen. Die Anleitung zur Durchführung dieses Vorhabens wurde dem Buch "X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry" von R.W.M. D'Eye und E. Wait ⁴³⁾ entnommen. Bei dieser Methode wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß durch Subtraktion der gefundenen $\sin^2 \theta/2$ -Werte voneinander Differenzen auftreten, die den Indizierungskonstanten entsprechen.

Es ist natürlich schwierig, aus der sehr umfangreichen Differenztabelle die richtigen Werte herauszufinden. Als Anhaltspunkt für die Richtigkeit der durchgeführten Indizierung konnte im vorliegenden Fall nur die pyknometrisch bestimmte Dichte des rhombischen Bleiphosphats dienen, die mit der röntgenographisch ermittelten Dichte übereinstimmen mußte. Die zur Berechnung der röntgenographischen Dichte notwendige Kenntnis der Zahl der Formeleinheiten Bleiphosphat in der Elementarzelle n bot hier eine weitere Schwierigkeit.

Die nach zahlreichen Versuchen schließlich durchgeführte Indizierung des rhombischen Bleiphosphats zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7

Rhombisches $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Film Nr. 976

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0133 h^2 + 0,00937 k^2 + 0,0049 l^2$$

I	$\vartheta/2$ korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
ss	9,8	0,0290	0,0290	0 1 2
ss	10,6	338	329	1 0 2
s-m	11,2	377	375	0 2 0
ss	11,8	418	423	1 1 2
m-st	13,3	529	532	2 0 0
ss	14,4	618	626	2 1 0
m-st	15,1	679	675	2 1 1
s	16,2	778	784	0 0 4
ss	17,2	874	878	0 1 4
s	17,7	924	917	1 0 4
ss	20,0	1170	1172	1 3 2
s	20,7	1249	1246	3 0 1
ss	21,6	1355	1358	1 0 5
st	22,0	1403	1410	2 1 4
s	22,4	1452	1452	1 1 5
ss	22,8	1502	1499	0 4 0
ss	23,5	1590	1600	0 2 5
s-m	24,3	1693	1695	0 4 2
s-m	24,9	1773	1768	3 2 2
m-st	26,5	1991	1991	1 1 6
s	27,3	2005	2013	3 2 3
m-st	27,7	2161	2159	2 3 4
m	28,8	2321	2324	4 0 2
m	29,5	2425	2422	3 0 5
s	30,3	2545	2439	0 5 2
m-st	30,9	2637	2628	1 1 7
ss	31,8	2777	2776	0 2 7
ss	32,5	2887	2892	3 4 2
s	33,0	2966	2971	4 3 0
s	33,7	3079	3071	2 5 2
m-st	34,6	3224	3230	0 1 8
s	36,1	3472	3468	5 1 1
s	36,9	3605	3598	3 0 7
ss	37,5	3706	3702	1 6 2
m-st	40,0	4132	4141	5 2 3
ss	41,8	4443	4441	3 3 7
ss	42,5	4564	4570	3 6 0
ss	43,1	4669	4667	4 5 2
ss	44,3	4878	4873	5 4 1
ss	45,2	5035	5032	0 7 3
ss	48,3	5575	5572	6 0 4
ss	48,6	5627	5631	6 3 0
ss	50,8	6005	6013	6 0 5

Die daraus berechneten Gitterkonstanten lauten:

$$a = 6,677 \text{ \AA}, b = 7,955 \text{ \AA}, c = 11,00 \text{ \AA}, a:b:c = 0,839:1:1,383$$

Aus der pyknometrisch bestimmten Dichte des rhombischen tertiären Bleiphosphats $\rho = 6,90 \text{ g/cm}^3$ errechnet sich mit den gefundenen Gitterkonstanten die Anzahl der Formeleinheiten $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ in der Elementarzelle zu $n = 2,99 (\approx 3)$. Mit $n = 3$ ergibt sich die röntgenographische Dichte zu $\rho_{\text{rö}} = 6,916 \text{ g/cm}^3$.

Die pyknometrisch gemessene Dichte des monoklinen tertiären Bleiphosphats beträgt: $\rho = 7,08 \text{ g/cm}^3$.

Wegen der großen Unsicherheit der Indizierung eines linienreichen Diagrammes können die ermittelten Gitterkonstanten nur mit Vorbehalt als gültig betrachtet werden. Eine genaue Fixierung der Abmessungen der Elementarzelle des rhombischen tertiären Bleiphosphats kann erst getroffen werden, wenn größere Kristalle für eine Drehkristallaufnahme zur Verfügung stehen. Es ist auch kaum denkbar, daß sich in einer rhombischen Elementarzelle 3 Formeleinheiten der Verbindung $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, d.h. also 9 Blei-Atome befinden könnten. Eine Verdopplung der Elementarzelle läßt sich aus dem Pulverdiagramm nicht herleiten.

Aus der Schmelze des rhombischen Bleiphosphats bei 1000°C entsteht beim Erkalten die monokline Form.

2.26 Hochtemperaturform des monoklinen tertiären Bleiphosphats

Paetsch und Dietzel ⁴⁰⁾ haben, wie schon auf Seite 40 ausgeführt, unter dem Erhitzungsmikroskop bei 171°C eine optisch isotrope Hochtemperaturform des tertiären Bleiphosphats festgestellt.

Das von uns mittels einer HT-Kamera ^{x)} bei 230° gefundene Röntgendiagramm zeigt gegenüber dem Diagramm der Tieftemperaturform des Bleiphosphats eine deutlich verschiedene Interferenzenanordnung. Die gemessenen Reflexe konnten je-

x) Für die Bereitstellung einer HT-Kamera danken wir Herrn Prof. Dr. E. Wiberg. bestens.

doch nicht kubisch indiziert werden.

Nach dem Verfahren von D'Eye und Wait ⁴³⁾ gelang schließlich die tetragonale Indizierung des HT-Diagramms, die aber nur mit Vorbehalt mitgeteilt wird.

Tabelle 8

$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ bei 230°C

Film Nr. 920

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0157 (h^2 + k^2) + 0,0130 l^2$$

J	$\vartheta/2$ nicht korr.	$\sin^2 \vartheta/2$ gef.	$\sin^2 \vartheta/2$ ber.	h k l
ss	12,9	498	520	0 0 2
st	14,5	627	628	2 0 0
st	16,3	788	785	2 1 0
s	20,1	1181	1170	0 0 3
s	20,9	1273	1256	2 2 0
ss	21,2	1308	1305	2 1 2
m	22,1	1415	1413	3 0 0
m	24,4	1707	1700	3 1 1
m	26,2	1949	1955	2 1 3
s	27,7	2161	2171	3 2 1
!ss	28,9	2336	2307	1 1 4
ss	30,0	2500	2512	4 0 0
ss	31,4	2715	2708	2 0 4
ss	34,0	3127	3140	4 2 0
ss	34,9	3274	3270	4 2 1

Der mit einem Ausrufezeichen versehene Reflex konnte nicht befriedigend indiziert werden.

Berechnete Gitterkonstanten: $a = 6,15 \text{ \AA}$, $c = 6,75 \text{ \AA}$,
 $a/c = 0,91$.

3 EXPERIMENTELLER TEIL

3.1 Untersuchung der Reaktionsprodukte der Umsetzung tertiärer Erdalkali- und Bleisalze mit geschmolzenen Halogeniden

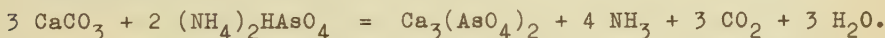
3.1.1 Darstellung der Ausgangsprodukte

Alle zu den Umsetzungen benötigten tertiären Phosphate, Arsenate und Vanadate wurden auf trockenem Wege dargestellt.

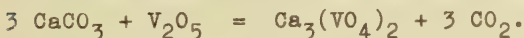
Tertiäres Calciumphosphat ist nach folgender Umsetzungsgleichung zugänglich: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2$

Calciumdiphosphat und Calciumcarbonat werden durch sorgfältiges Sieben gut miteinander vermischt und 2 Stunden lang bei 1000°C zusammengesintert. Das erhaltene Produkt wird nochmals gesiebt und wiederum 2 Stunden bei 1000°C geglüht. Die Vollständigkeit der Reaktion wird durch Überprüfung des Gewichtsverlustes (CO_2) kontrolliert. (Bezüglich des Tiegelmaterials s.S. 61).

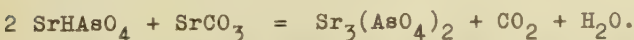
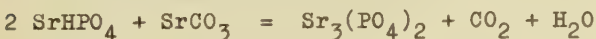
Tertiäres Calciumarsenat kann aus Calciumcarbonat und Ammoniumhydrogenarsenat dargestellt werden:



Tertiäres Calciumvanadat wird durch Zusammensintern von Calciumcarbonat und Vanadium-V-oxyd gewonnen:



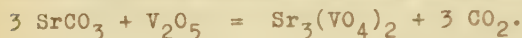
Tertiäres Strontiumphosphat bzw. Strontiumarsenat werden aus Strontiumhydrogenphosphat bzw. Strontiumhydrogenarsenat und Strontiumcarbonat erhalten:



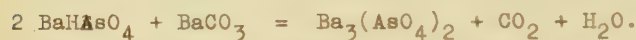
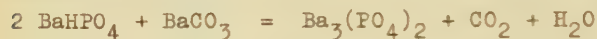
Die Gemische werden gesiebt und bei 1000°C je 2 Stunden geglüht. Die Strontiumhydrogensalze wurden nach A.de Schulten³⁰⁾ aus verdünnten wässrigen Lösungen von Strontiumchlorid und Natriumhydrogenphosphat bzw. Natriumhydrogenarsenat durch

Fällung mit verdünntem Ammoniak bei Wasserbadtemperatur in kristalliner Form abgeschieden. Man erhält nach dieser zwar etwas langwierigen Methode sehr reine Präparate.

Zum tertiären Strontiumvanadat gelangt man durch Zusammensintern von Strontiumcarbonat mit Vanadium-V-oxyd:



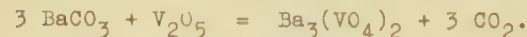
Tertiäres Bariumphosphat und ebenso Bariumarsenat werden analog den Strontiumsalzen aus Bariumhydrogenphosphat beziehungsweise Bariumhydrogenarsenat und Bariumcarbonat dargestellt:



Sekundäres Bariumphosphat wird auf dem siedenden Wasserbad aus einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von Bariumchlorid und Phosphorsäure tropfenweise mit verdünntem Ammoniak ausgefällt ⁴¹⁾.

Unter gleichen Bedingungen ist sekundäres Bariumarsenat durch langsames Eintropfen von verdünntem Ammoniak in eine Lösung von Bariumchlorid und Natriumhydrogenarsenat erhältlich.

Tertiäres Bariumvanadat ist auf dem Wege über Bariumcarbonat und Vanadium-V-oxyd zugänglich:



Tertiäres Bleiphosphat bzw. Bleiarsenat bilden sich durch Zusammensintern von Bleihydrogenphosphat bzw. Bleihydrogenarsenat mit Bleioxyd:



Bleihydrogenphosphat wird nach A. de Schulten ³⁰⁾ in kristalliner Form aus verdünnten Lösungen von Bleinitrat und Natriumhydrogenphosphat erhalten (siehe Seite 78). Die Darstellung von Bleihydrogenarsenat gelang ebenfalls am besten nach einer Vorschrift von A. de Schulten ⁴²⁾ aus Bleinitrat und Natriumhydrogenarsenat.

" Die Lösungen von 30 g Bleinitrat und 28 g $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in je 500 ml Wasser werden miteinander vermischt. Der entstehende Niederschlag wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und in einem Kolben am Wasserbad erhitzt. Im Verlauf von 6 Tagen bilden sich 6 g kristallines Bleihydrogenarsenat. "

Zu tertiärem Bleivanadat gelangt man durch Glühen von Bleioxyd mit Vanadium-V-oxyd nach folgender Umsetzungsgleichung:
$$3 \text{PbO} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2.$$

Neben den käuflichen Natriumhalogeniden wurden zu den Umsetzungen noch Bariumbromid, Bariumjodid und Bleijodid benötigt.

Die Darstellung des wasserfreien Bariumbromids geschieht durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit Bariumcarbonat. Bei der anschließenden Entwässerung im Hochvakuum muß vorsichtig verfahren werden, da das sehr feine Bariumbromid sehr stäubt und die Apparatur verunreinigt. Man trocknet am besten in kleinen Portionen und steigert die Entwässerungstemperatur nicht über 100°C .

Das wasserfreie Bariumjodid wurde gewonnen durch Neutralisation von Jodwasserstoffsäure mit einem Überschuß an Bariumcarbonat. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen erfolgt eine Vortrocknung im Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Zur Entfernung der letzten Reste Wasser wird die Substanz im Hochvakuum längere Zeit auf 150°C erhitzt.

Bleijodid wird in kristalliner Form aus einer heißen Bleinitratlösung durch langsames Zutropfen einer verdünnten Natriumjodidlösung allmählich abgeschieden.

Bei den auf S 59 ff. genannten Synthesen wurden Porzellantiegel verwendet.

3.12 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Erdalkalisalzen und Natriumhalogeniden

3.121 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumchlorid

Das Darstellungsverfahren ist für alle Chlorapatite gleich und wird am Beispiel der Reaktion zwischen tertiärem Bariumphosphat und Natriumchlorid erläutert.

1 g tertiäres Bariumphosphat und 50 g Natriumchlorid werden in einen großen Porzellantiegel eingewogen, gut vermischt und im Tiegelofen auf 950°C erhitzt. Die Verwendung eines Schutztiegels ist angebracht, da der Porzellantiegel mit der flüssigen Schmelze manchmal zerspringt. Sobald das Natriumchlorid geschmolzen ist ($\text{Fp.}: 801^{\circ}\text{C}$), wird die Schmelze mit einem Nickelspatel mehrmals gut durchgerührt. Nach etwa 10-15 Minuten wird die Schmelze im Ofen erkalten gelassen. Um eine bessere Kristallbildung zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, das flüssige Reaktionsgemisch sehr langsam abzukühlen. Mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes wird dies im Verlauf von 2-3 Stunden bewerkstelligt. Die erkalte Reaktionsmasse wird am schnellsten und einfachsten aus dem Tiegel durch Zerschlagen desselben entfernt. Allerdings wird dadurch die Substanz mit Porzellansplittern verunreinigt. Es gelingt zwar manchmal durch vorsichtiges Arbeiten, die Schmelze stückweise aus dem Tiegel zu schlagen, ohne daß dieser zerspringt. Aber die aufgewendete Mühe lohnt sich nicht, denn die Glasur der Innenwand des Tiegels ist durch die Schmelze so verletzt, daß auf jeden Fall ganze Stücke davon herausbrechen. Es ist also nicht zu verhindern, daß Porzellansplitter in die Reaktionsmasse gelangen. Es wurde auch versucht, die erkaltete Schmelze durch Auflösen des überschüssigen Natriumchlorids in Wasser aus dem Tiegel zu entfernen. Aber auch hier hat die Innenwand des von der Reaktionsmasse befreiten Tiegels ein völlig vernarbtes Aussehen. Die Glasur wird wahrscheinlich schon beim Erstarrungsvorgang zerstört. Außerdem ist es nicht geboten, den gebildeten Halogenapatit zu lange der Einwirkung von Wasser aus-

zusetzen, wie es bei diesem Vorgehen nötig ist, da sonst die erhöhte Gefahr der Bildung von Hydroxylapatit beziehungsweise der Adsorption von Ionen (beispielsweise Natrium) aus der wässrigen Lösung besteht.

Die zerkleinerte Schmelzmasse wurde also mit Wasser möglichst schnell von überschüssigem Natriumchlorid befreit und bis zum Verschwinden der Halogenreaktion mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug in dem gewählten Beispiel 0,69 g Halogenapatit. In dieser Größe bewegen sich bei gleichem Ansatz auch die Ausbeuten der übrigen Versuche.

Die analytische Untersuchung der gewonnenen Substanzen gestaltete sich wegen der erwähnten Verunreinigung mit Tiegel-splittern etwas umständlich. Bei wechselnden Einwaagen von 100 - 250 mg treten Verunreinigungen in der Größe von etwa 3 - 15 mg auf.

Die Kationen der Erdalkali-Chlor-Apatite wurden im einzelnen auf folgende Weise bestimmt.

Calcium und Strontium wurden von den Anionen mittels eines Kationenaustauschers (Lewatit S 100 oder Dowex 50 in H^+ -Form) abgetrennt und komplexometrisch bestimmt. Calcium wurde auch als Oxalat gefällt und manganometrisch bestimmt.

Das Barium wurde ohne Abtrennung von den Anionen als Bariumsulfat ausgefällt.

Der Phosphatgehalt wurde nach Entfernung der entsprechenden Kationen entweder als Ammoniummagnesiumphosphat oder als Ammoniummolybdatophosphat nach v. Lorenz ⁴⁴⁾ ermittelt.

Das Arsanat konnte jodometrisch titriert werden.

Zur Bestimmung von Vanadat wurde die schwefelsaure Lösung nach der Abtrennung der Erdalkalien mit schwefliger Säure reduziert und das Vanadat nach dem Verkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds mit n/10 Kaliumpermanganatlösung titriert.

Chlorid wurde gravimetrisch als Silberchlorid ermittelt.



% Sr		% VO ₄		% Cl	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
53,32		42,50		4,35	
53,59		42,15		4,30	

Mittelwert: 53,46 | 53,53 | 42,32 | 42,14 | 4,32 | 4,33

Sr : VO₄ : Cl = 10 : 6,04 : 1,99



(D)

% Ba		% PO ₄		% Cl	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
68,11	68,19	28,47	28,29	3,51	3,52

Ba : PO₄ : Cl = 10 : 6,04 : 2,00



(D)

% Ba		% AsO ₄		% Cl	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
59,97	60,30	36,27	36,59	3,19	3,11

Ba : AsO₄ : Cl = 10 : 5,98 : 2,06



% Ba		% VO ₄		% Cl	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
63,90		32,22		3,59	
64,34		32,58		3,40	

Mittelwert: 64,12 | 64,36 | 32,40 | 32,32 | 3,49 | 3,32

Ba : VO₄ : Cl = 10 : 6,04 : 2,11

3.122 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumbromid

Die Umsetzungen mit Natriumbromid erfolgten auf die Weise wie die mit Natriumchlorid. 1 g tertiäres Erdalkalisalz wurde mit 50 g Natriumbromid (Fp.: 747°C) vermischt und ebenfalls bei 950°C verschmolzen, umgerührt, etwa 10-15 Min. bei dieser Temperatur belassen und dann langsam abgekühlt.

Auch hier erweist sich die Schmelze als so aggressiv, daß der Porzellantiegel an der Innenwand stark verletzt wird. Es ist also wieder am einfachsten, den Tiegel zur Entfernung

der Schmelze zu zerschlagen.

Das überschüssige Natriumbromid wurde entweder in Wasser gelöst oder in einer Soxhletapparatur mit Methanol extrahiert.

Die Analysen wurden nach den im vorigen Absatz gezeigten Verfahren durchgeführt. Das Bromid wurde als Silberbromid gravimetrisch bestimmt.

<u>Ca₁₀(PO₄)₆Br₂:</u> (D)	% Ca		% PO ₄		% Br	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	38,18	35,45	54,66	50,41	7,54	14,14

Ca : PO₄ : Br = 10 : 6,06 : 1,00

<u>Ca₁₀(AsO₄)₆Br₂:</u> (D)	% Ca		% AsO ₄		% Br	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	30,13	28,75	62,26	59,79	6,37	11,46

Ca : AsO₄ : Br = 10 : 5,96 : 1,06

<u>Ca₁₀(VO₄)₆Br₂:</u>	% Ca		% VO ₄		% Br	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	33,23		55,77		11,51	
	33,07		55,30		11,45	
Mittelwert:	33,15	32,06	55,53	55,16	11,48	12,78

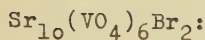
Ca : VO₄ : Br = 10 : 5,85 : 1,74

<u>Sr₁₀(PO₄)₆Br₂:</u> (D)	% Sr		% PO ₄		% Br	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	54,47	54,57	35,89	35,48	9,57	9,95

Sr : PO₄ : Br = 10 : 6,08 : 1,93

<u>Sr₁₀(AsO₄)₆Br₂:</u>	% Sr		% AsO ₄		% Br	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	47,23	46,87	44,80	44,58	8,13	8,55

Sr : AsO₄ : Br = 10 : 5,98 : 1,89



% Sr		% VO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
50,42		40,27		8,52	
50,67		40,31		8,64	

Mittelwert:

50,55	50,78	40,29	39,96	8,58	9,26
-------	-------	-------	-------	------	------

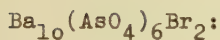
$$\text{Sr} : \text{VO}_4 : \text{Br} = 10 : 6,08 : 1,86$$



(D)

% Ba		% PO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
65,00	65,30	26,97	27,10	7,17	7,60

$$\text{Ba} : \text{PO}_4 : \text{Br} = 10 : 6,00 : 1,90$$



(D)

% Ba		% AsO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
57,70	58,06	35,37	35,22	6,87	6,72

$$\text{Ba} : \text{AsO}_4 : \text{Br} = 10 : 6,06 : 2,05$$

3.123 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumjodid

Wegen der Zersetzlichkeit des Natriumjodids bei der angewendeten Reaktionstemperatur von 950°C wurden die Schmelzen mit Natriumjodid im Stickstoffstrom ausgeführt.

1 g tertiäres Erdalkalisalz und 50 g über Phosphorpentoxyd getrocknetes Natriumjodid wurden in einen 8 cm hohen Röhrentiegel aus Aluminiumoxyd von 2 cm Durchmesser eingefüllt. Der Tiegel wurde im Schmelzofen mit einem 45 cm langen Porzellanrohr umgeben. Dieses war mit einer Verschlusskappe und einem Einleitungsrohr für Stickstoff, der mit konz. Schwefelsäure getrocknet war, versehen und ragte aus dem abgedeckten Ofen heraus. Während des ganzen Schmelzvorgangs und während der langsamen Abkühlung wurde Stickstoff über die Reaktionsmasse geleitet. Nur zum Umrühren der flüssigen Schmelze wurde kurz unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde der Röhrentiegel zerschlagen und der Überschuss an Natriumjodid mit Wasser oder Methanol entfernt.

Natrium wurde von Calcium und Strontium nach einem für diesen Zweck etwas abgeänderten Verfahren von L.E. Reichen ⁴⁵⁾ mittels Ionenaustausches getrennt. Die in wenig Salzsäure gelöste Substanz wird auf einen Kationenaustauscher (Dowex 50) in der H^+ -Form gebracht und dieser mit Wasser nachgewaschen. Das Natrium läßt sich mit 0,12 n Salzsäure eluieren, während das Calcium beziehungsweise Strontium am Austauscher haften bleibt und nachher mit 3 n Salzsäure abgelöst wird. Im Eluat wird das Natrium entweder direkt als Natriumchlorid zur Trockne gebracht und gewogen, oder durch mehrmaliges Abrauchen mit Schwefelsäure in das Natriumsulfat überführt. Zur Erfassung des Natriums neben Barium wurde die in Salzsäure gelöste Substanz mittels eines Anionenaustauschers (Dowex 2) von den Anionen befreit und im Durchlauf, nach Ausfällung des Bariums als Bariumsulfat, das Natrium als Natriumsulfat ermittelt.

$Ca_4Na(PO_4)_3$:

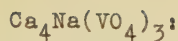
<u>Na(PO₄)₃:</u>	% Ca		% Na		% PO ₄	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	34,09		4,20		58,38	
	33,45		4,60		58,90	
	34,64				58,73	
Mittelwert:	34,06	34,24	4,40	4,91	58,64	60,85

$$Ca : Na : PO_4 = 4 : 0,90 : 2,91$$

$Ca_4Na(AsO_4)_3$:

$\text{Na}(\text{AsO}_4)_3$		% Ca		% Na		% AsO_4	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
27,90		2,98		68,74			
27,62		2,91		68,59			
Mittelwert:	27,76	26,72	2,95	3,38	68,67	69,45	

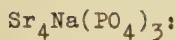
$$Ca : Na : AsO_4 = 4 : 0,74 : 2,86$$



% Ca		% Na		% VO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
31,67		3,71		64,42	
31,83		3,58		64,50	

Mittelwert: 31,75 | 30,35 | 3,65 | 4,36 | 64,46 | 65,29

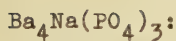
$$\text{Ca} : \text{Na} : \text{VO}_4 = 4 : 0,80 : 2,83$$



% Sr		% Na		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
53,10		3,52		42,77	
55,64		3,44		41,68	

Mittelwert: 54,37 | 53,23 | 3,48 | 3,49 | 42,22 | 43,28

$$\text{Sr} : \text{Na} : \text{PO}_4 = 4 : 0,98 : 2,87$$



% Ba		% Na		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
63,95		2,54		32,41	
63,71		2,91		32,56	

Mittelwert: 63,83 | 64,08 | 2,73 | 2,68 | 32,49 | 33,24

$$\text{Ba} : \text{Na} : \text{PO}_4 = 4 : 1,02 : 2,94$$

3.13 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Bariumsalzen und Bariumhalogeniden

3.131 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Bariumchlorid

Es wurde beispielsweise 1 g tertiäres Bariumphosphat mit 5 g getrocknetem Bariumchlorid verrieben und im Porzellantiegel bei 950°C geschmolzen. Nach dem langsamen Abkühlen wurde die zerkleinerte Schmelze mit Wasser halogenfrei gewaschen. Die analytische Untersuchung erfolgte nach den schon angeführten Methoden.

$\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	% Ba		% PO_4		% Cl	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	67,88		27,76		3,60	
	67,97		28,11		3,51	
Mittelwert:	67,93	68,19	27,94	28,29	3,56	3,52
Ba : PO_4 : Cl = 10 : 5,95 : 2,03						

<u>Ba₁₀(AsO₄)₆Cl₂:</u>	% Ba		% AsO ₄		% Cl	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
59,99			37,08		3,26	
60,24			36,70		3,19	
Mittelwert:	60,12	60,30	36,89	36,59	3,22	3,11
Ba : AsO ₄ : Cl = 10 : 6,07 : 2,07						

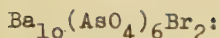
$\text{Ba}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{Cl}_2$	% Ba		% VO_4		% Cl	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
63,61			31,15		4,76	
63,31			31,26		4,53	
Mittelwert:	63,46	64,36	31,21	32,32	4,65	3,32
$\text{Ba} : \text{VO}_4 : \text{Cl} = 10 : 5,88 : 2,84 (?)$						

3.132 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Bariumbromid

Es kamen 1 g tertiäres Bariumsalz mit 5 g wasserfreiem Bariumbromid bei 950°C zum Umsatz. Der Überschuß an Bariumbromid wurde in Methanol oder in Wasser gelöst.

<u>Ba₁₀(PO₄)₆Br₂:</u>		% Ba		% PO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
64,85	65,30	27,19	27,10	7,82	7,60		

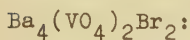
Ba : PO₄ : Br = 10 : 6,06 : 2,07



% Ba		% AsO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
57,73	58,06	34,96	35,22	7,13	6,72

$$\text{Ba} : \text{AsO}_4 : \text{Br} = 10 : 6,00 : 2,12$$

Tertiäres Bariumvanadat und Bariumbromid reagieren miteinander zu einer Verbindung vom Wagnerit-Typus:



% Ba		% VO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
58,15		23,91		17,87	
58,30		24,38		17,95	

Mittelwert:	58,23	58,50	24,15	24,48	17,91	17,02
-------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

$$\text{Ba} : \text{VO}_4 : \text{Br} = 4 : 1,98 : 2,10$$

3.133 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Bariumjodid

Die Schmelzen wurden wieder mit lg tertiärem Bariumsalz und 5 g wasserfreiem Bariumjodid durchgeführt. Wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Bariumjodids fanden bei diesen Umsetzungen bei 950°C wieder Röhrentiegel und die schon angeführte Vorrichtung zur Stickstoffeinleitung Verwendung. Der Überschuß an Bariumjodid wurde mit Methanol herausgelöst.

Barium wurde in allen Fällen mit Schwefelsäure ausgefällt und als Bariumsulfat gewogen. Jod wurde gravimetrisch als Silberjodid erfaßt. Im Filtrat des Bariumsulfatniederschlags gelangte Phosphat als Ammoniummolybdatophosphat zur Bestimmung. Der Arsenatgehalt wurde direkt, ohne Abtrennung der anderen Ionen, jodometrisch ermittelt. Zur analytischen Erfassung des Vanadats wurde die Substanz in Salpetersäure gelöst, das Jodid als Jod verkocht und die Salpetersäure durch Behandeln mit Schwefelsäure vertrieben. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt und nach üblicher Weise das fünfwertige Vanadium reduziert und mit n/10 Kaliumpermanganat

titriert. Der auftretende Bariumsulfatniederschlag stört bei der Titration nicht.



% Ba		% PO ₄		% J	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
54,91		19,41		25,71	
55,06		19,22		25,32	

Mittelwert: 54,99 | 55,32 | 19,32 | 19,12 | 25,52 | 25,56

$$\text{Ba} : \text{PO}_4 : \text{J} = 4 : 2,04 : 2,00$$



% Ba		% AsO ₄		% J	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
50,35		25,85		22,93	
50,61		26,31		22,76	

Mittelwert: 50,48 | 50,82 | 26,08 | 25,70 | 22,85 | 23,48

$$\text{Ba} : \text{AsO}_4 : \text{J} = 4 : 2,04 : 1,96$$



% Ba		% VO ₄		% J	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
53,14		23,06		25,42	
53,25		22,91		25,69	

Mittelwert: 53,19 | 53,18 | 22,98 | 22,25 | 25,56 | 25,57

$$\text{Ba} : \text{VO}_4 : \text{J} = 4 : 2,06 : 2,08$$

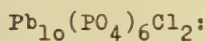
3.14 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Bleisalzen und Natriumhalogeniden

3.141 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumchlorid

Die tertiären Bleisalze wurden nach dem gleichen Schema und in den gleichen Mengenverhältnissen wie die Erdalkalisalze mit Natriumchlorid bei 950°C umgesetzt. Die Befreiung der Reaktionsprodukte von überschüssigem Natriumchlorid geschah mit Wasser.

Die analytische Untersuchung wurde mit Hilfe eines Kationen-austauschers (Lewatit S 100 oder Dowex 50) bewerkstelligt. Die in verdünnter Salpetersäure gelöste Substanz wird auf den Austauscher aufgetragen und im Durchlauf werden die Anionen auf die schon beschriebene Weise ermittelt.

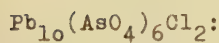
Blei wird mit Salpetersäure (1 Teil konz. Salpetersäure, 2 Teile Wasser) vom Austauscherharz eluiert und als Bleisulfat zur Wägung gebracht. Es ist bemerkenswert, daß frischer beziehungsweise vorher mit anderen Kationen beladener Kationenaustauscher immer erst nach einigen Beschickungen mit Bleionen genaue Ergebnisse liefert.



(D)

% Pb		% PO_4		% Cl	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
76,08	76,38	21,34	21,01	2,39	2,61

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 : \text{Cl} = 10 : 6,12 : 1,84$$



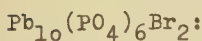
(D)

% Pb		% AsO_4		% Cl	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
67,83	69,62	29,51	28,00	2,33	2,38

$$\text{Pb} : \text{AsO}_4 : \text{Cl} = 10 : 6,49 : 2,01$$

3.142 Reaktionsprodukte der Umsetzung mit Natriumbromid

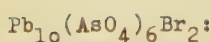
Die Umsetzungen mit Natriumbromid geschahen unter den gleichen Bedingungen wie die mit Natriumchlorid. Die Extraktion erfolgte mit Wasser beziehungsweise Methanol.



(D)

% Pb		% PO_4		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
71,48	73,95	21,23	20,34	3,60	5,71

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 : \text{Br} = 10 : 6,48 : 1,31$$



(D)

% Pb		% AsO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
67,77	67,60	26,85	27,19	5,42	5,21

$$\text{Pb} : \text{AsO}_4 : \text{Br} = 10 : 5,91 : 2,07$$



% Pb		% VO ₄		% Br	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
69,89		24,23		4,66	
70,04		24,60		4,51	

Mittelwert: 69,96 | 70,92 | 24,41 | 23,61 | 4,58 | 5,47

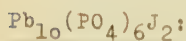
$$\text{Pb} : \text{VO}_4 : \text{Br} = 10 : 6,29 : 1,70$$

3.15 Untersuchung der Reaktion zwischen tertiären Bleisalzen und Bleijodid

3.151 Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bleiphosphat mit Bleijodid

Von allen erhaltenen Substanzen der hier durchgeführten Versuchsreihe wurde der Jodgehalt (siehe Tabelle 2, S. 28) als Silberjodid ermittelt. Einzelne Umsetzungsprodukte wurden nach den genannten analytischen Methoden genauer untersucht.

Versuch 1: 2 g tertiäres Bleiphosphat wurden mit 2 g Bleijodid im Röhrentiegel unter Stickstoffatmosphäre bei 950°C verschmolzen. Als Extraktionsmittel für überschüssiges Bleijodid im Reaktionsprodukt diente wässrige Natriumjodidlösung.



% Pb		% PO ₄		% J	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
74,36		20,88		3,84	
74,48		21,03		3,96	

Mittelwert: 74,42 | 71,56 | 20,95 | 19,68 | 3,90 | 8,76

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 : \text{J} = 10 : 6,14 : 0,85$$

3.152 Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bleiarsenat bzw. Bleivanadat mit Bleijodid

1 g tertiäres Bleisalz wurde mit 2 g Bleijodid im Röhrentiegel unter Einleiten von Stickstoff bei 950°C verschmolzen. Das überschüssige Bleijodid wurde mit methanolischer Natriumjodidlösung entfernt. Die Umsetzungsprodukte spalten beim Lösen in verdünnter Salpetersäure leicht Jod ab. Deshalb wurden die Substanzen zur Analyse in wässriger Aufschlämmung mit Kationenaustauscherharz in der H^+ -Form (Lewatit S 100) gerührt. Nach 24 Stunden hat sich die Verbindung gelöst, das Blei ist am Austauscher gebunden und die Anionen können aus der wässrigen Lösung in üblicher Weise bestimmt werden.

In der Analysentabelle des Umsetzungsproduktes von Bleiarsenat und Bleijodid werden die berechneten Werte vom entsprechenden Apatit (AP) und vom entsprechenden Wagnerit (WA) angeführt.

% Pb		% AsO ₄		% J	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
63,17		22,98		13,06	
63,30		23,14		13,38	
Mittelw. 63,23	65,90 AP 60,92 WA	23,06	26,38 AP 20,42 WA	13,22	8,03 AP 18,66 WA

$$Pb : AsO_4 : J = 10 : 5,44 : 3,41$$

% Pb		% VO ₄		% J	
gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
68,60		23,09		8,12	
68,95		23,01		8,30	
Mittelwert:	68,77	68,71	23,05	22,87	8,21
					8,42

$$Pb : VO_4 : J = 10 : 6,04 : 1,95$$

3.2 Untersuchungen über das tertiäre Bleiphosphat

3.21 Untersuchung des handelsüblichen "tertiären Bleiphosphats"

Zur Analyse wurden Kationen und Anionen mit einem Kationen-austauscher (Lewatit S 100) getrennt. Natrium wurde im Filtrat des Bleisulfatniederschlags als Natriumsulfat ermittelt.

Die berechneten Prozentzahlen in den Analysentabellen gelten für die Verbindung $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$.

Riedel-de Haen:

	% Pb		% Na		% PO_4	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	73,07		1,96		23,90	
	72,08		1,75		23,18	
	72,82		1,89		23,55	
	72,44		1,82		23,87	
Mittelwert:	72,60	72,91	1,85	2,02	23,62	25,07

$$\text{Pb} : \text{Na} : \text{PO}_4 = 4 : 0,92 : 2,84$$

Glühverlust bei 900°C : 2,29%

Feuchtigkeit bei 120°C : 0,84%

Ein anderes technisches Bleiphosphat

	% Pb		% Na		% PO_4	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	72,66		1,52		25,04	
	72,55		1,54		24,08	
	72,17		1,34		24,92	
	72,60					
Mittelwert:	72,49	72,91	1,45	2,02	24,68	25,07

$$\text{Pb} : \text{Na} : \text{PO}_4 = 4 : 0,72 : 2,97$$

Glühverlust bei 900°C : 1,35%

Feuchtigkeit bei 120°C : 0,03%

3.22 Untersuchung des tertiären Bleiphosphats nach Klement³⁷⁾

Das für diese Versuche benötigte Bleihydrogenphosphat wurde nach einer Vorschrift von A. de Schulten dargestellt³⁰⁾.

"15 g Bleinitrat werden in 1,5 l Wasser gelöst und mit 10 ml Salpetersäure (Dichte 1,2) versetzt. Auf dem siedenden Wasserbad wird dann tropfenweise eine Lösung von 16 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in 2 l Wasser hinzugefügt."

In den Analysentabellen werden wechselweise die berechneten Werte für sekundäres Bleiphosphat (SE) und tertiäres Bleiphosphat (TE) angegeben.

3.221 Monoklines tertiäres Bleiphosphat

Produkt 1 (Hydrolyse in Acetatpufferlösung vom pH 4,6)

Nach 12 Stunden:

	% Pb		% PO_4	
	gef.	ber.	gef.	ber.
	69,93		28,83	
	70,20		28,56	
Mittelwert:	70,07	68,34 SE 76,59 TE	28,65	31,33 SE 23,41 TE

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,892$$

Nach 24 Stunden:

	% Pb		% PO_4	
	gef.	ber.	gef.	ber.
	75,91		23,04	
	76,24		23,27	
Mittelwert:	76,07	76,59 TE	23,15	23,41 TE

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,664$$

Produkt 2: (Hydrolyse in Acetatpufferlösung vom pH 4,6

Nach 12 Stunden:

% Pb		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.:
69,19		28,04	
69,80		27,93	
Mittelwert:	69,49	27,99	31,33 SE 23,41 TE

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,879$$

Nach 24 Stunden:

% Pb		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.
75,99		23,09	
76,30		22,98	
Mittelwert:	76,14	23,03	23,41 TE

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,660$$

3.222 Rhombisches tertiäres Bleiphosphat

Produkt 1: Beim ersten Ansatz wurden 10 g sekundäres Bleiphosphat in einem Halbliterkolben mit 300 ml Wasser unter kräftigem Rühren umgesetzt. Der Kolben befand sich in einem Wasserbad, das von einem Thermostaten auf 40°C gehalten wurde. Je nach 3 oder 4 Tagen wurde das Umsetzungsprodukt abgeschlämmt und mit frischem Wasser versehen.

Nach 10 Wochen:

% Pb		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.
72,28		26,14	
72,52		26,07	
Mittelwert:	72,40	26,11	31,33 SE 23,41 TE

$$\text{Pb} : \text{PO}_4 = 1 : 0,787$$

Nach 20 Wochen:

% Pb		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.
76,72		22,98	
76,75		23,33	
Mittelwert:	76,73	76,59 TE	23,15
		23,41 TE	

Pb : PO₄ = 1 : 0,658

Produkt 2: Die zweite Umsetzung wurde in einem Schüttelthermostaten, der mit Paraffinöl von 40°C gefüllt war, durchgeführt. 15 g Bleihydrogenphosphat und 450 ml Wasser wurden in eine 500 ml-Plastikflasche gefüllt und in den Schüttelthermostaten gebracht. Wie im vorigen Versuch wurde jeweils nach 3 oder 4 Tagen abgeschlämmt und frisches Wasser zugegeben. Die Abschlammungsprodukte wurden in einer zweiten Plastikflasche gesammelt, ebenfalls im Thermostaten bei 40°C geschüttelt und jeweils nach 3 oder 4 Tagen mit frischem Wasser versehen.

Nach 13 Wochen:

% Pb		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.
72,90		24,85	
72,72		24,31	
Mittelwert:	72,81	68,34 SE	24,58
		76,59 TE	31,33 SE
			23,41 TE

Pb : PO₄ = 1 : 0,737

Nach 20 Wochen:

% Pb		% PO ₄	
gef.	ber.	gef.	ber.
76,25		23,03	
76,41		23,29	
Mittelwert:	76,33	76,59 TE	23,16
			23,41 TE

Pb : PO₄ = 1 : 0,661

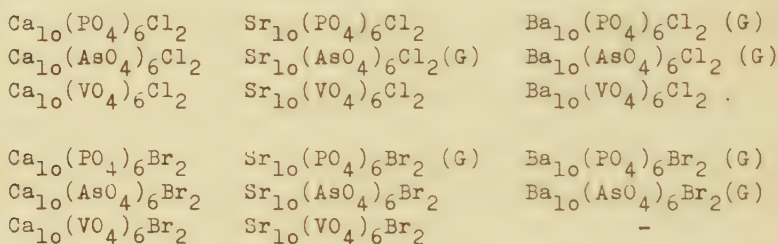
3.223 Pyknometrische Dichtebestimmungen

Die pyknometrischen Dichtebestimmungen wurden mit Bromoform ($D_{25}^4 = 2,87$) bei 25°C in Pyknometern nach Johnson und Adams ⁴⁶⁾ durchgeführt.

Rhombisches Bleiphosphat: D=6,89	Monoklines
6,91	Bleiphosphat: D= 7,09
6,90	7,07
6,89	7,08
<u>6,90</u>	<u>7,07</u>
Mittelwert g/cm ³ 6,90	Mittelwert g/cm ³ 7,08

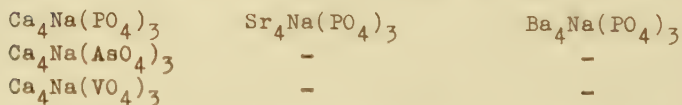
4 ZUSAMMENFASSUNG

1. Bei der Umsetzung tertiärer Erdalkaliphosphate, -arsenate und -vanadate mit geschmolzenem Natriumchlorid bzw. Natriumbromid werden folgende Halogenapatite gebildet:



Von den mit einem (G) gekennzeichneten Verbindungen wurden die Gitterkonstanten ermittelt (siehe S. 10-14)

2. Durch Umsetzung von tertiären Erdalkaliphosphaten, -arsenaten und -vanadaten mit geschmolzenem Natriumjodid konnten folgende neue Natriumapatite dargestellt werden:



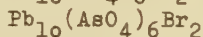
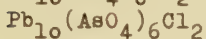
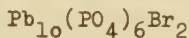
Es entstehen keine Jodapatite, die bei Erdalkalimetallen höchstwahrscheinlich überhaupt nicht existieren können. Entweder werden Natrium-Apatite gebildet, oder es findet keine Reaktion statt.

3. Die Reaktion zwischen tertiärem Bariumphosphat, -arsenat und -vanadat und geschmolzenem Bariumchlorid bzw. -bromid führte mit einer Ausnahme wieder zu den entsprechenden Halogenapatiten $\text{Ba}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{P, As, V}$; $\text{Y} = \text{Cl, Br}$). Tertiäres Bariumvanadat und Bariumbromid setzen sich zum entsprechenden "Wagnerit" $\text{Ba}_4(\text{VO}_4)_2\text{Br}_2$ um, den auch Ditte ²⁾ beschrieben hat.

Neue Substanzen des gleichen Wagnerittyps bilden sich beim Schmelzen der tertiären Bariumsalze mit Bariumjodid, nämlich:



4. Die Chlor- und Bromapatite des Bleis entstehen ebenfalls durch Umsetzung des tertiären Bleiphosphats, -arsenats und -vanadats mit geschmolzenem Natriumchlorid bzw. -bromid. Die Reaktion mit Natriumjodid führt zu keinen definierten Produkten. Es wurden erhalten:



5. Durch Verschmelzen des tertiären Bleiphosphats, -arsenats und -vanadats mit Bleijodid entstehen folgende Verbindungen bzw. Gemische:

$\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$ ("Wagnerit") - im Vakuum bei 1000°C

$\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{J}_2$ im Gemisch mit $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{J}_2$ - unter Stickstoff bei 950°C

$\text{Pb}_{10}(\text{AsO}_4)_6\text{J}_2$ im Gemisch mit $\text{Pb}_4(\text{AsO}_4)_2\text{J}_2$ - " "

$\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{J}_2$

Die beiden letzteren Jodapatite wurden von Merker und Wondratschek dargestellt.

6. "Tertiäres Bleiphosphat" des Handels ist ein Gemisch mit dem Hauptbestandteil $\text{Pb}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ und dem Nebenbestandteil $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

7. "Tertiäres Bleiphosphat" nach Roehl besteht vorwiegend aus Bleihydroxylapatit $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Damit ist die Behauptung Ferraris, tertiäres Bleiphosphat sei von hexagonaler Struktur irrtümlich.

8. Die Angaben Haushofers, nach denen durch Erhitzen von Pyromorphit tertiäres Bleiphosphat entsteht, konnten bestätigt werden.

9. Ebenso konnten Klements Ergebnisse bezüglich der Darstellung einer monoklinen und einer rhombischen Form des tertiären Bleiphosphats aus Bleihydrogenphosphat reproduziert und gesichert werden. Vom rhombischen tertiären Bleiphosphat wurde eine Bestimmung der Gitterkonstanten versucht.
10. Die von Paetsch und Dietzel gefundene Hochtemperaturform des tertiären Bleiphosphats (Umwandlungspunkt 171°C) ist wahrscheinlich von tetragonaler Struktur. Die Gitterkonstanten wurden ermittelt.

N a c h t r a g

Die Möglichkeit der Austausches des Phosphors im Apatit durch Chrom, Selen, Molybdän, Wolfram und Titan hat F. Pascher (Diss. Univ. München 1959) untersucht und in diesem Zusammenhang eine große Anzahl substituierter Apatite dargestellt.

5 LITERATUR

- 1) J.R. Van Wazer, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, S. 530, Interscience Publ., New York 1958
- 2) A. Ditte, Ann.Chim.Phys. (6) 8, 502 (1886).
- 3) E. Wilke-Dörfurt, J. Beck und G. Plepp, Z.anorg.allg. Chem. 172, 344 (1928).
- 4) R. Klement, Z.anorg.allg.Chem. 242, 215 (1939)
- 5) R. Klement und P. Dihn, Z.anorg.allg.Chem. 240, 31 (1939)
- 6) R. Klement, Z.anorg.allg.Chem. 237, 161 (1938)
- 7) R. Klement und F. Zureda, Z.anorg.allg.Chem. 245, 229 (1940)
- 8) R. Klement und P. Dihn, Naturwiss. 29, 301 (1941)
- 9) R. Klement, Naturwiss. 27, 568 (1939)
- 10) G. Trömel und H. Möller, Z.anorg.allg.Chem. 206, 227 (1932)
- 11) W.F. Neuman u. M.W. Neuman, Chem. Reviews 53, 1 (1953)
- 12) L. Merker u. H. Wondratschek, Z.Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A. 109, 110 (1957)
- 13) L. Merker u. H. Wondratschek, Z.anorg.allg.Chem. 300, 41 (1959)
- 14) M. Mehmel, Z.Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 75, 323 (1930)
- 15) St. Naray-Szabo, Z.Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 75, 387 (1930)
- 16) M. Vendel, Neues Jb.Mineral.Abh. 92, 184 (1948)
- 17) O. Kraus u. F. Mussnug, Naturwiss. 26, 801 (1938)
- 18) R. Klement u. F. Gembruch, Naturwiss. 29, 301 (1941)
- 19) A. Ditte, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 94, 1594 (1882)
- 20) R. Harth, Diplomarbeit, Universität München 1959
- 21) L.H. Borgström, Finska Kemistsamfundets Medd. 40, 51 (1931)
- 22) M. Straumanis u. A. Jevins, Naturwiss. 23, 833 (1935)
- 23) M.A. Bredig, Z.anorg.allg.Chem. 237, 64 (1938)
- 24) J. Berzelius, Ann.Chim.Phys. 2, 151 (1816)
- 25) E. Mitscherlich, Ann.Chim.Phys. 19, 359 (1821)
- 26) Heintz, Pogg. Ann. 99, 122 (1848)
- 27) C. Gerhardt, Ann.d.Chem. 64, 284 (1848), 68, 286 (1848), 72, 83 (1849)
- 28) A. Stähler u. Scharfenberg, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 3869 (1905)

- 29) H. Alders u. A. Stähler, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2261 (1909)
- 30) A. de Schulten, Bull.Soc.franc.Mineral 27, 111 (1904)
- 31) L.T. Fairhall, J.Amer.chem.Soc. 46, 1593 (1924)
- 32) E. Cattelain u. P. Chabbier, C.R.hebd.Acad.Sci. 205, 49 (1937)
- 33) K. Haushofer, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 7, 257 (1883)
- 34) M. Mehmel, Z.physik.Chem. Abt. B, 15, 223 (1932)
- 35) F. Zambonini und A. Ferrari, Rend.Accad.Lincei (6) 7, 283 (1928)
- 36) F. Zambonini, Z.Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A, 58, 271 (1923)
- 37) R. Klement, Z.anorg.allg.Chem. 237, 161 (1938)
- 38) A. Ferrari, Gazz.chim.ital. 70, 457 (1940)
- 39) E.J. Roehl, J.Amer.chem.Soc. 61, 2249 (1939)
- 40) H. Paetsch u. A. Dietzel, Glastechn.Ber. 29, 345 (1956)
- 41) K. Haushofer, Z.Kristallogr.Mineral., Petrogr. Abt. A 4, 104 (1904)
- 42) A. de Schulten, Bull.Soc.franc.Mineral 27, 109 (1904)
- 43) R.W.M. D'Eye u. E. Wait, X-Ray Powder Photography in Inorganic Chemistry, Butterworth Scient. Publ., London 1960
- 44) Handbuch der analytischen Chemie, herausgeg. von W. Fresenius u. G. Jander, Teil III, Band Vaß, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953, S. 33
- 45) L.E. Reichen, Analyt.Chem. 30, 1948 (1958)
- 46) J. Johnson und L.H. Adams, Z.anorg.allg.Chem. 76, 278 (1912)

Lebenslauf

Am 30. Januar 1933 wurde ich, Robert Harth, als zweiter Sohn des Gartenbauinspektors Friedrich Harth und seiner Ehefrau Else, geborene Zeiger, in Kelheim/Donau geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Kelheim trat ich im September 1943 in die Oberschule in Neuburg/Donau ein. Nach Kriegsende war ich zwei Jahre Schüler des Neuen Gymnasiums in Regensburg. Im September 1948 wechselte ich an die neueröffnete Donauoberrealschule in Kelheim über und legte dort am 17. Juli 1952 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich das Chemiestudium an der Hochschule Regensburg. Nach dem Diplom-Chemiker-Vorexamen am 22. Januar 1956 setzte ich mein Studium an der Universität München im Wintersemester 1956/57 fort, da die naturwissenschaftliche Fakultät der Hochschule Regensburg aufgelöst wurde. Am 23. Mai 1958 legte ich an der Universität München das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab. Von Juni 1958 bis Juni 1959 führte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement meine Diplomarbeit, anschließend bis März 1961 meine Doktorarbeit durch.

